

T S1/9

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002004599

WPI Acc No: 1978-17619A/197810

Related WPI Acc No: 1985-146201

High void content polymer foam structure - prepd. by cooling polymer soln. to achieve phase sepn., solidifying and removing liq.

Patent Assignee: AKZONA INC (ALKU); AKZO NV (ALKU)

Inventor: CASTRO A J

Number of Countries: 019 Number of Patents: 034

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 858245	A	19780228				197810 B
DE 2737745	A	19780309				197811
NL 7709505	A	19780302				197811
NO 7702976	A	19780328				197816
SE 7708653	A	19780403				197816
JP 53029367	A	19780318				197817
DK 7703374	A	19780417				197819
FI 7702552	A	19780502				197821
FR 2362890	A	19780428				197821
BR 7705790	A	19780613				197826
ZA 7704635	A	19780519				197829
DD 140052	A	19800206				198020
GB 1576228	A	19801001				198040
US 4247498	A	19810127				198107
CA 1110811	A	19811020				198147
CA 1120666	A	19820330				198217
CA 1120667	A	19820330				198217
CA 1120668	A	19820330				198217
CA 1120669	A	19820330				198217
CA 1120670	A	19820330				198217
CA 1120671	A	19820330				198217
CA 1120672	A	19820330				198217
AT 7706272	A	19840115				198410
DE 2737745	C	19840322				198413
CH 649565	A	19850531				198526
JP 62064836	A	19870323				198717
IT 1143677	B	19861022				198831
JP 3205435	A	19910906				199142
JP 91078423	B	19911213				199203
JP 92050339	B	19920814	JP 77102486	A	19770826	199237
			JP 90258801	A	19770826	
CZ 7705609	A3	19950215	CS 775609	A	19770826	199514
CZ 8101161	A3	19950215	CS 811161	A	19770826	199514
CZ 279425	B6	19950412	CS 775609	A	19770826	199523
DK 171108	B	19960610	DK 773374	A	19770726	199629

Priority Applications (No Type Date): US 77814351 A 19770711; US 76718549 A 19760830; US 78963628 A 19781124

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 92050339	B		67	C08J-009/28	Div ex application JP 77102486 Based on patent JP 3205435
CZ 279425	B6			C08J-009/00	Previous Publ. patent CZ 7705609
DK 171108	B			C08J-009/28	Previous Publ. patent DK 7703374
CZ 7705609	A3			C08J-009/00	
CZ 8101161	A3			C08J-009/00	

Abstract (Basic): BE 858245 A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Polymeric foam structure comprises uniformly distributed spherical cells of mean dia. (d) 0.5-100 μ m interconnected by pores of smaller dia., the ratio d1/d2 where d2=mean dia. of the pores) being 2-200:1 (5-40:1). The cells and pores are empty and the polymer is thermoplastic and is an olefinic, condensn. and/or oxidn. polymer. Pref. d1 is 1-20 μ m and d2 is 0.05-10 μ m.

The foam is prepd. by heating a mixt. of the polymer and a compatible liq. up to a temp. and during a period sufficient to form a homogeneous soln., allowing the soln. to assume a desired shape, cooling the shaped soln. at a speed and down to a temp. sufficient to initiate a liq. phase separation without thermodynamic equilibrium. The compsn. is then cooled further to a solid and all or part (pref. 10-90%) of the liq. is removed.

The process is applicable to a wide range of polymers, esp. polyolefins and gives foams with a high void content suitable for micro-filtration membranes. If the liq. used is functional (e.g. a flame retardant) it may be left inside the structure which can then be used as a masterbatch compsn. for incorporating the liq. as an additive into other compsns.

Title Terms: HIGH; VOID; CONTENT; POLYMER; FOAM; STRUCTURE; PREPARATION; COOLING; POLYMER; SOLUTION; ACHIEVE; PHASE; SEPARATE; SOLIDIFICATION; REMOVE; LIQUID

Derwent Class: A18; A25; A32

International Patent Class (Main): C08J-009/00; C08J-009/28

International Patent Class (Additional): A01N-025/10; A61K-047/00;

B05C-001/00; B29D-027/00; C08G-000/00; C09K-003/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A11-B06D; A12-S04A1

Plasdoc Codes (KS): 0002 0009 0010 0013 0016 0034 0035 0037 0042 0203 0204

0206 0209 0211 0218 0222 0229 0239 0241 0246 0247 0248 0255 0269 0304

0306 0307 0376 0377 0411 0418 0493 0500 0535 0759 0761 0787 0789 0836

1095 1096 1279 1283 1291 1292 1306 1309 1319 1323 1359 1450 1462 1588

1723 1804 1818 1825 1977 1992 1999 2001 2002 2003 2007 2014 2020 2222

2223 2232 2233 2238 2239 2266 2272 2274 2277 2304 2315 2319 2336 2368

2393 2427 2441 2449 2511 2513 2536 2538 2539 2562 2572 2617 2653 2654

2674 2679 2680 2733 2766

Polymer Fragment Codes (PF):

001 011 028 03- 032 034 036 040 041 046 047 048 049 05- 050 051 055 056

06- 061 062 063 066 067 071 072 074 075 076 077 081 082 09- 117 122

141 143 144 147 15- 151 153 155 157 158 160 163 165 166 169 170 171

173 175 192 193 194 198 206 207 213 214 216 228 229 231 232 233 239

24- 240 241 244 245 247 252 27& 273 28& 300 31- 311 312 314 315 318

32- 321 322 325 329 335 336 342 369 38- 392 398 402 414 42- 431 435

437 448 473 475 491 492 493 512 514 525 527 532 536 539 540 546 551

556 575 582 595 596 623 624 645 687 688 698 720 721 725

?

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 27 37 745 C 2

⑮ Int. Cl. 3:
C 08 J 9/28

⑰ Aktenzeichen: P 27 37 745.3-43
⑱ Anmeldetag: 22. 8. 77
⑲ Offenlegungstag: 9. 3. 78
⑳ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 22. 3. 84

DE 27 37 745 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑳ Unionspriorität: ⑳ ⑳ ⑳
30.08.76 US 718549 11.07.77 US 814351

㉑ Patentinhaber:
Akzo GmbH, 5600 Wuppertal, DE

㉒ Erfinder:
Castro, Anthony John, Oak Park, Ill., US

㉓ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS	15 04 213
CH	3 77 532
GB	14 65 374
GB	9 38 894
US	39 45 926
US	33 78 507

㉔ Mikroporöse Körper und Verfahren zu ihrer Herstellung

DE 27 37 745 C 2

Patentansprüche:

1. Mikroporöser, nichtzellförmiger Körper aus einem thermoplastischen Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren und Oxidationspolymeren oder Mischungen davon, gekennzeichnet durch eine isotrope Struktur und einem Schärfefaktor S von 1 bis 30, wobei der Schärfefaktor S durch Analyse einer Quecksilberintrusionskurve ermittelt wird und definiert ist als das Verhältnis des Drucks, bei dem 85% des Quecksilbers eingedrungen ist, zu dem Druck, bei dem 15% des Quecksilbers eingedrungen ist.

2. Mikroporöser, zellförmiger Körper aus einem thermoplastischen Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren und Oxidationspolymeren oder Mischungen davon, gekennzeichnet durch eine isotrope Struktur mit einer Vielzahl von sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers C von 0,5 bis 100 μm , die gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser P aufweisen als die besagten Zellen, der Schärfefaktor S 1 bis 30 ist und das Verhältnis der durchschnittlichen Zellengröße zum durchschnittlichen Porendurchmesser C/P 2:1 bis 200:1 beträgt, $\log C/P$ 0,2 bis 2,4 ist und $\log C/P - 1,4$ bis 1 ist.

3. Mikroporöser Körper nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen mittleren Durchmesser C von 1 bis 20 und einem mittleren Porendurchmesser von 0,05 bis 10 μm .

4. Verfahren zur Herstellung des mikroporösen Körpers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus einem oder mehreren thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensations- und Oxidationspolymeren in Mischung mit einer verträglichen Flüssigkeit zur Bildung einer homogenen Lösung auf eine ausreichende Temperatur über eine genügende Zeit erhitzt, die homogene Lösung formt und die geformte Lösung so weit und so rasch abkühlt, daß thermodynamische Nichtgleichgewichtsbedingungen erreicht werden und eine flüssig/flüssig Phasentrennung initiiert wird und man unter Vermeidung von Misch- oder sonstigen Scherkräften die Kühlung bis zur Bildung eines festen Körpers fortsetzt und zur Bildung der mikroporösen Struktur wenigstens einen wesentlichen Teil der verträglichen Flüssigkeit entfernt.

5. Verfahren zur Herstellung des mikroporösen Körpers nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus einem oder mehreren thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensations- und Oxidationspolymeren in Mischung mit einer verträglichen Flüssigkeit zur Bildung einer homogenen Lösung auf eine ausreichende Temperatur über eine genügende Zeit erhitzt, die homogene Lösung formt und die geformte Lösung mit einer Geschwindigkeit abkühlt, daß sich beim Abkühlen eine Vielzahl von flüssigen Tröpfchen gleicher Größe in einer kontinuierlichen flüssigen Polymerphase bilden, und man die Kühlung bis zur Bildung eines festen Körpers fortsetzt und zur Bildung der mikroporösen

Struktur wenigstens einen wesentlichen Teil der verträglichen Flüssigkeit entfernt.

6. Verwendung der mikroporösen Körper nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Aufnahme von Wirkstoffen.

Die Erfindung betrifft mikroporöse Körper, die sich leicht herstellen lassen und durch eine relativ homogene, dreidimensionale Mikrozellenstruktur gekennzeichnet sind, sowie ein neuartiges leicht durchzuführendes Verfahren zu ihrer Herstellung.

Für die Herstellung von mikroporösen Polymerstrukturen sind bereits die verschiedensten Verfahren vorgeschlagen worden. Sie reichen von dem, was der Fachmann klassische Phaseninversion nennt, über den Nuklearbeschuss zur Einlagerung mikroporöser Festteilchen in ein Substrat, aus dem sie anschließend wieder herausgelöst werden, bis zur Zusammenlagerung von mikroporösen Partikelchen. Frühere Versuche auf diesem Gebiet führten noch zu weiteren Techniken sowie unzähligen Variationen dieser klassischen oder Grundverfahren.

Das Interesse an mikroporösen Polymerprodukten leitet sich aus der Vielzahl potentieller Einsatzmöglichkeiten für Materialien dieser Art her. Diese potentiellen Einsatzmöglichkeiten sind wohlbekannt und reichen von Stempelmatten oder ähnlichem bis zu lederähnlichen atmungsaktiven Flächengebilden und Filtern. Doch trotz dieses Potentials ist der kommerzielle Einsatz bisher relativ gering geblieben. Außerdem unterliegen die bisher kommerziell ausgenutzten Techniken gewissen Beschränkungen, die es nicht erlaubt haben, die für die Ausweitung des Einsatzes und Durchdringung des potentiellen Marktes für mikroporöse Erzeugnisse erforderliche Vielseitigkeit zu erreichen.

Wie bereits erwähnt, werden einige kommerziell angebotene mikroporöse Polymerprodukte durch den Beschuss mit Atomkernen hergestellt. Eine solche Technik kann eine sehr eng begrenzte Verteilung der Porengröße erreichen; das Porenvolumen muß aber relativ gering sein (d. h. geringer als etwa 10% Hohlraum), um zu gewährleisten, daß das Polymere während der Herstellung nicht zerfällt. Viele Polymeren können für ein solches Verfahren wegen ihrer mangelnden Ätzzähigkeit nicht verwendet werden. Außerdem erfordert das Verfahren ein relativ dünnes Flächengebilde oder einen Polymerfilm, und zur Durchführung des Verfahrens ist erhebliche Erfahrung notwendig, um »Doppelschüsse« zu vermeiden, was zur Bildung von übergroßen Poren führen würde.

Die klassische Phaseninversion ist ebenfalls kommerziell verwendet worden, um mikroporöse Polymere aus Celluloseacetat und bestimmten anderen Polymeren herzustellen. Die klassische Phaseninversion ist bis ins einzelne von R. E. Kesting in »Synthetic Polymeric Membranes«, McGraw-Hill, 1971, beschrieben worden. Insbesondere auf S. 117 dieser Veröffentlichung wird ausdrücklich bemerkt, daß die klassische Phaseninversion den Einsatz von mindestens drei Komponenten erfordert, eines Polymeren, eines Lösungsmittels für dieses Polymere sowie eines dieses Polymere nicht lösenden Mittels.

Es kann auch auf US-Patent Nr. 39 45 926 verwiesen werden, welches die Bildung von Polycarbonatharzmembranen aus einer Gießlösung lehrt, die das Harz, ein Lösungsmittel und ein Quellmittel und/oder ein

nichtlösendes Mittel enthält. In den Zeilen 42-27, Spalte 15 dieses Patentes wird gesagt, daß bei vollständiger Abwesenheit eines Quellmittels in der Regel keine Phaseninversion eintritt und daß bei geringer Konzentration des Quellmittels Strukturen mit geschlossenen Zellen angetroffen werden.

Aus vorstehender Diskussion ist klar ersichtlich, daß die klassische Phaseninversion den Einsatz eines Lösungsmittels bei Raumtemperatur erfordert, so daß viele andere brauchbare Polymeren nicht für solche Polymeren, wie Celluloseacetat, substituiert werden können. Ebenfalls vom Verfahrensstandpunkt aus betrachtet, ist das Verfahren der klassischen Phaseninversion im allgemeinen begrenzt auf die Bildung von Filmen, da für die Herstellung der Lösungen große Mengen von Lösungsmitteln erforderlich sind, die anschließend wieder extrahiert werden müssen. Es ist weiter offenbar, daß die klassische Phaseninversion ein relativ hohes Maß an Prozeßbeherrschung erfordert, um Strukturen der gewünschten Konfiguration zu ergeben. Also muß die relative Konzentration von Lösungsmittel, Nichtlösungsmittel und Quellmittel in kritischen Grenzen gesteuert werden, wie in Spalte 14-16 des US-Patentes Nr. 39 45 926 beschrieben. Andererseits muß man, um Zahl, Größe und Homogenität der resultierenden Struktur zu ändern, die vorgenannten Parameter experimentell verändern.

Weitere kommerziell angebotene mikroporöse Polymeren werden durch Sinterung mikroporöser Polymerpartikel hergestellt, die von Polyäthylen einer hohen Dichte bis zu Polyvinylidenfluorid reichen. Allerdings ist es mit einer solchen Technik schwierig, ein Erzeugnis mit der eng begrenzten Porengrößenverteilung herzustellen, die für viele Einsatzgebiete erforderlich ist.

Noch ein weiteres allgemeines Verfahren, in das in früheren Versuchen erhebliche Mühen investiert worden sind, beinhaltet die Aufheizung eines Polymeren mit verschiedenen Flüssigkeiten zur Herstellung einer Dispersion oder Lösung mit anschließender Abkühlung, wonach die Flüssigkeit mit einem Lösungsmittel oder ähnlichem entfernt wird. Diese Art von Verfahren wird in den folgenden US-Patenten dargestellt, deren Aufzählung jedoch nur beispielhaft und nicht erschöpfend ist:

36 07 793
33 78 507
33 10 505
37 48 287
35 36 796
33 08 073 und
38 12 224

Wir glauben nicht, daß das vorbeschriebene Verfahren - wenn überhaupt - jemals in kommerziell bedeutsamen Ausmaß durchgeführt worden ist, wahrscheinlich wegen mangelnder wirtschaftlicher Durchführbarkeit der auf dieser Linie entwickelten Verfahren. Außerdem erlauben die Vorverfahren nicht die Herstellung von mikroporösen Polymeren, die relativ homogene mikrozelluläre Strukturen mit einer Porengröße und Porenverteilung kombinieren, wie sie typischerweise verlangt werden.

Hinsichtlich der mikroporösen Polymeren, die nach dem früheren Stand der Technik erhalten wurden, war kein bisher bekanntes Verfahren in der Lage, isotrope Olefin- oder Oxidationspolymeren herzustellen, bei denen der größte Teil der Porengröße im Bereich von

0,1 bis 5 μm liegt, während die Verteilung der Porengröße relativ eng begrenzt ist und die somit ein hohes Maß an Poren gleichmäßigkeit in einer Materialprobe aufweisen. Einige früher bekannte Olefin- oder Oxidationspolymeren hatten wohl Porengrößen im vorgenannten Bereich, jedoch ohne relativ eng begrenzte Verteilung, so daß diese Materialien ohne wesentlichen Wert in Einsatzgebieten blieben, die, wie z. B. die Filtration, ein hohes Maß an Selektivität verlangen. Ferner besaßen frühere mikroporöse Olefin- oder Oxidationspolymeren, die als relativ eng begrenzt in der Porengrößenverteilung angesehen werden können, eine Porengröße, die außerhalb des vorgenannten Bereichs liegt, indem sie gewöhnlich sehr viel kleinere Porengrößen aufwiesen, z. B. für den Einsatz in der Ultrafiltration. Und schließlich hatten zwar einige Olefinpolymeren nach bekannter Technik eine Porengröße im vorgenannten Bereich sowie eine als relativ eng begrenzt anzusprechende Größenverteilung, diese Materialien wurden jedoch nach Verfahren hergestellt, z. B. der Verstreckung, welche dem so hergestellten anisotropischen Material eine hohe Orientierung mitteilt, die sie für viele Einsatzgebiete ungeeignet macht. Somit bestand ein Bedarf an mikroporösen Olefin- und Oxidationspolymeren mit einer Porengröße im Bereich von 0,1-5 μm gekennzeichnet durch eine relativ eng begrenzte isotrope Verteilung der Porengröße.

Ein wesentlicher Nachteil vieler bisher verfügbarer mikroporöser Polymeren war die geringe Fließgeschwindigkeit dieser Polymeren in Strukturen wie Mikrofiltrationsmembranen. Einer der Hauptgründe für diese geringe Durchsatzgeschwindigkeit ist das typisch geringe Hohlraumvolumen vieler dieser Polymeren. So sind z. B. 20% der Polymerstruktur oder weniger »hohl«-Raum, durch welchen das Filtrat fließen kann, der Rest von 80% der Struktur ist das Polymerharz, welches die mikroporöse Struktur bildet. Somit bestand also auch ein Bedarf an mikroporösen Polymeren mit hohem Anteil an Hohlraum, insbesondere bei Olefinpolymeren.

Die ebenfalls vorliegende Castro- und Stoll-Anmeldung, die vorstehend bereits erwähnt wurde, beschreibt ein äußerst vorteilhaftes Verfahren zur Umwandlung eines bestimmten Typs von einem flüssigen Amin-Antistatikmittel in ein Material, das sich wie ein Feststoff verhält. Die Vorteile der Verarbeitung, die sich hieraus ergeben, sind echt und bedeutsam. Es wäre von gleichem Nutzen, wenn man auch andere nützliche funktionelle Flüssigkeiten, wie z. B. Flammenschutzmittel und ähnliches, in Materialien verwandeln könnte, welche sich wie Feststoffe verhalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, mikroporöse Körper zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine relative Homogenität und eine eng begrenzte Verteilung der Porengröße auszeichnen.

Aufgabe der Erfindung ist es weiter, ein einfaches Verfahren, mit welchem die Herstellung derartiger mikroporöser Körper möglich ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch mikroporöse Körper gemäß den Ansprüchen 1 oder 2. Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform wird in Anspruch 3 beschrieben.

Zur Herstellung derartiger Körper dient erfindungsgemäß ein Verfahren nach Anspruch 4 oder 5.

Eine besonders vorteilhafte Verwendung der Körper wird in Anspruch 6 angegeben.

Unter Körper im Rahmen der Erfindung sind z. B. Strukturen von dünnen Filmen bis zu relativ dicken

Blöcken zu verstehen. Es ist auch möglich, Körper von komplizierteren Formen herzustellen. Ferner wird die Umwandlung von Wirkflüssigkeit in Materialien angestrebt, welche die Eigenschaften eines Feststoffes besitzen.

Abb. 1 ist die Darstellung von Temperatur : Konzentration für ein hypothetisches Polymer-Flüssigkeits-System mit binodalen und spinodalen Kurven und illustriert die Konzentrationen, die zur Erzielung der mikroporösen Polymeren und zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlich sind.

Abb. 1A ist die Darstellung von Temperatur : Konzentration ähnlich der Abb. 1, zeigt jedoch auch die Kurve der Erstarrungspunktdepressionsphase.

Abb. 2 ist ein Mikrofoto in 55facher Vergrößerung und zeigt die Makrostruktur eines erfindungsgemäßen mikroporösen Polypropylenpolymeren mit etwa 75% Hohlraum.

Die Abb. 3-5 sind Mikrofotos der mikroporösen Polypropylenstruktur gemäß der Abb. 2 in 550, 2200 und 5500facher Vergrößerung und illustrieren eine homogene Zellstruktur.

Die Abb. 6-10 sind Mikrofotos in 1325, 1550, 1620, 1450 und 1250facher Vergrößerung von weiteren mikroporösen Polypropylenstrukturen und zeigen die Veränderungen in der Struktur, wenn die Hohlräume von 90 auf 70, 60, 40 und 20% vermindert werden.

Die Abb. 11-13 sind Mikrofotos in 2000, 2050 und 1950facher Vergrößerung von wieder anderen erfindungsgemäßen Polypropylenstrukturen und zeigen die abnehmende Porengröße, wenn der Polypropylengehalt von 10 Gew.-% in Abb. 11 auf 20 bzw. 30% in Abb. 12 bzw. 13 erhöht wird.

Die Abb. 14-17 sind Mikrofotos in 250, 2500, 2500 und 2475facher Vergrößerung von erfindungsgemäßen mikroporösen Polyäthylenstrukturen einer niederen Dichte, wobei die Abb. 14 und 15 die Makro- und Mikrostruktur eines mikroporösen Polymeren mit 20 Gew.-% Polyäthylen zeigen und die Abb. 16 und 17 die Mikrostruktur bei 40 und 70% Polyäthylen darstellen.

Die Abb. 18 und 19 sind Mikrofotos in 2100 und 2000facher Vergrößerung von erfindungsgemäßen mikroporösen Polyäthylenstrukturen einer hohen Dichte und zeigen die Strukturen bei 30 bzw. 70 Gew.-% Polyäthylen.

Die Abb. 20 und 21 sind Mikrofotos in 2500 und 2575facher Vergrößerung von erfindungsgemäßen mikroporösen SBR-Polymeren und zeigen eine homogene Zellenstruktur.

Die Abb. 22 ist ein Mikrofoto in 2400facher Vergrößerung eines mikroporösen Methylpentenpolymeren.

Die Abb. 23 und 24 sind Mikrofotos in 255 bzw. 2500facher Vergrößerung eines mikroporösen Äthylen-Acrylsäure-Kopolymeren.

Die Abb. 25 ist ein Mikrofoto in 2500facher Vergrößerung eines mikroporösen Polymeren, das aus einer Polyphenylenoxid/Polystyrolmischung gebildet wurde.

Die Abb. 26 ist ein Mikrofoto in 2050facher Vergrößerung und zeigt ein mikroporöses Polystyrolpolymeres.

Die Abb. 27 ist ein Mikrofoto in 2000facher Vergrößerung und zeigt ein mikroporöses Polyvinylchloridpolymeres.

Die Abb. 28 und 29 sind Mikrofotos in 2000facher Vergrößerung und zeigt ein mikroporöses Polyvinylchloridpolymeres.

Die Abb. 28 und 29 sind Mikrofotos in 2000facher Vergrößerung von mikroporösen Polyäthylenpolyme-

ren einer niederen Dichte und zeigen die teilweise Verdeckung der Grundstruktur durch eine »Laub«-artige Struktur.

Die Abb. 30 und 33 sind Quecksilberintrusionskurven von erfindungsgemäßen mikroporösen Strukturen und illustrieren die engbegrenzte Verteilung der Porendurchmesser, welche für die erfindungsgemäßen Polymeren kennzeichnend sind.

Die Abb. 34-40 zeigen Quecksilberintrusionskurven von kommerziellen mikroporösen Produkten wie Polypropylen (Abb. 34), Polyvinylchlorid (Abb. 35 und 36), Polypropylen (Abb. 36), Celluloseacetat (Abb. 38), Cellulosetriacetat (Abb. 39), Acrylnitril-Polyvinylchlorid-Kopolymer (Abb. 40).

Die Abb. 41-43 sind Quecksilberintrusionskurven von mikroporösen Strukturen gem. US-Patent 33 78 507 aus Polyäthylen (Abb. 41 und 42) bzw. Polypropylen (Abb. 43).

Die Abb. 44 zeigt eine Quecksilberintrusionskurve für ein mikroporöses Polyäthylenmaterial gemäß US-Patent 33 10 505.

Die Abb. 45 und 46 sind Mikrofotos eines porösen Polyäthylenproduktes, das dem Beispiel 2 des US-Patentes 33 78 507 unter Verwendung der Spritzgußtechnik nachgearbeitet wurde, wobei Abb. 45 (in 240facher Vergrößerung) die Makrostruktur zeigt und Abb. 46 (in 2400facher Vergrößerung) die Mikrostruktur.

Die Abb. 47 und 48 sind Mikrofotos eines porösen Polyäthylenproduktes, das dem Beispiel 2 von US-Patent 33 78 507 unter Verwendung der Formpreßtechnik nachgearbeitet wurde, wobei Abb. 47 (in 195facher Vergrößerung) die Makrostruktur zeigt und Abb. 48 (in 2000facher Vergrößerung) die Mikrostruktur.

Die Abb. 49 und 50 sind Mikrofotos eines porösen Polyäthylenproduktes, das dem Beispiel 2 von US-Patent 33 78 507 unter Verwendung der Spritzgußtechnik nachgearbeitet wurde, wobei Abb. 49 (in 195facher Vergrößerung) die Makrostruktur zeigt und Abb. 50 (in 2000facher Vergrößerung) die Mikrostruktur.

Die Abb. 51 und 52 sind Mikrofotos eines porösen Polyäthylenproduktes, das dem Beispiel 2 von US-Patent 33 78 507 unter Verwendung der Preßformtechnik nachgearbeitet wurde, wobei Abb. 51 (in 206facher Vergrößerung) die Makrostruktur zeigt und Abb. 52 (in 2000facher Vergrößerung) die Mikrostruktur, und die Abb. 53 und 54 sind Mikrofotos eines porösen Polyäthylenproduktes, das dem Beispiel 2 von US-Patent 33 10 505 nachgearbeitet wurde, wobei Abb. 53 (in 205facher Vergrößerung) die Makrostruktur zeigt und Abb. 54 (in 200facher Vergrößerung) die Mikrostruktur.

Die Abb. 55 zeigt eine Schmelzkurve und eine Kristallisationskurve für ein Polypropylen und Chinolinpolymer/Flüssigkeitssystem.

Die Abb. 56 zeigt eine Schmelzkurve und mehrere Kristallisationskurven für ein Polypropylen und N,N-bis(2-Hydroxyäthyl)-Talgamin(tallowamine)-Polymer/Flüssigkeits-System.

Die Abb. 57 zeigt eine Schmelzkurve und eine Kristallisationskurve für ein Polypropylen und Dioctylphthalat-Polymer/Flüssigkeits-System, d. h. ein System, welches nicht in den Bereich der vorliegenden Erfindung fällt.

Die Abb. 58 zeigt das Phasendiagramm für ein niedrigmolekulares Polyäthylen und Diphenyläther-Polymer/Flüssigkeitssystem, das bei Abkühlung und Erhitzung in Geschwindigkeiten von 1°C/min erstellt wurde.

Die Abb. 59 zeigt mehrere Schmelz- und Kristallisationskurven für ein niedermolekulares Polyäthilen und Diphenyläther-Polymer/Flüssigkeitssystem.

Die Abb. 60 zeigt eine Glasübergangstemperaturkurve für ein niedermolekulares Polystyrol und 1-Dodecanol-Polymer/Flüssigkeitssystem.

Die Abb. 61 ist ein Mikrofoto in 5000facher Vergrößerung von einer erfindungsgemäßen mikroporösen Zellenstruktur mit 70% Hohlräumen, die aus Polymethylmethacrylat hergestellt wurde.

Die Abb. 62 zeigt Schmelz- und Kristallisationskurven für ein Nylon II und Tetramethylensulfon-Polymer/Flüssigkeitssystem.

Die Abb. 63 ist ein Mikrofoto in 2000facher Vergrößerung einer erfindungsgemäßen mikroporösen Zellenstruktur aus Nylon II mit 70% Hohlräumen.

Die Abb. 64 ist ein Mikrofoto in 2000facher Vergrößerung für eine erfindungsgemäße mikroporöse Zellenstruktur aus Polycarbonat mit 70% Hohlräumen.

Die Abb. 65 ist ein Mikrofoto in 2000facher Vergrößerung für eine erfindungsgemäße mikroporöse Zellenstruktur aus Polyphenylenoxid mit 70% Hohlräumen.

Die Abb. 66 und 67 sind Mikrofotos in 2000facher Vergrößerung von erfindungsgemäßen mikroporösen nicht-zellförmigen Strukturen aus Polypropylen mit 60 bzw. 75% Hohlräumen.

Die Abb. 68 und 69 sind Quecksilberintrusionskurven für nicht-zellförmige mikroporöse Polypropylenstrukturen aus dem Geltungsbereich der vorliegenden Erfindung mit 60 bzw. 75% Hohlräumen.

Die Abb. 70 ist eine graphische Darstellung der neuartigen mikroporösen Zellenstrukturen gem. vorliegender Erfindung im Vergleich zu bestimmten Kompositionen nach früher beschriebenen Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in verschiedenen Formen und Variationen durchgeführt werden. Die nachstehende Beschreibung befaßt sich im einzelnen mit den vorzugsweisen Ausführungsarten.

Es wurde gefunden, daß alle beliebigen synthetischen thermoplastischen Polymeren mikroporös gemacht werden können, indem man diese Polymeren sowie eine damit verträgliche Flüssigkeit, die nachstehend besprochen wird, so lange und so weit aufheizt, bis sich eine homogene Lösung bildet. Die so gebildete Lösung bringt man in die gewünschte Form und läßt sie in dieser Form so rasch und so weit abkühlen, daß eine thermodynamische ungleichgewichtige Flüssig-/Flüssig-Phasentrennung einsetzt. Während die Lösung in der gewünschten Form abkühlt, werden keinerlei Misch- oder sonstige Scherkräfte angewendet. Die Kühlung wird so weit fortgesetzt, daß ein Feststoff entsteht. Dieser Feststoff braucht nur so viel mechanische Integrität zu erlangen, daß er ohne physische Degradation gehandhabt werden kann. Schließlich wird zumindest ein wesentlicher Teil der verträglichen Flüssigkeit aus dem entstandenen Feststoff entfernt, um das gewünschte mikroporöse Polymere zu bilden.

In einem weiteren Aspekt des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von mikroporösen Polymeren wird eine Mischung aus einem synthetischen thermoplastischen Polymeren, insbesondere ein Polyolefin, ein Äthylen-Acrylsäure-Kopolymer, eine Polyphenylenoxid-Polystyrolmischung oder eine Mischung aus einem oder mehreren dieser Polymeren, und einer verträglichen Flüssigkeit so weit und so lange erhitzt, bis sich eine homogene Lösung ergibt. Die Lösung wird dann abgekühlt, so daß sich im wesentlichen gleichzeitig eine Mehrzahl von Flüssigkeitströpf-

chen gleicher Größe ergibt. Die Abkühlung wird dann weitergeführt, um das Polymere zu verfestigen; ein zumindest wesentlicher Teil der Flüssigkeit wird dann aus dem resultierenden Feststoff entfernt, um die gewünschte Zellenstruktur zu bilden.

Das vorbeschriebene Verfahren führt zu mikroporösen Polymerprodukten, gekennzeichnet durch eine zellförmige, dreidimensionale Mikrohohlraumstruktur, d.h. eine Reihe von eingeschlossenen Zellen mit im wesentlichen sphärischer Form und Poren oder Verbindungsgängen zwischen diesen Zellen. Die Grundstruktur ist relativ homogen, und die Zellen sind gleichmäßig über alle drei Dimensionen verteilt, während die verbindenden Poren einen Durchmesser zeigen, der bei Messung durch Quecksilberintrusion eine eng begrenzte Größenverteilung hat. Zum besseren Verständnis werden mikroporöse Polymeren dieser Struktur als »Zellenstrukturen« bezeichnet.

Grob gesehen umfaßt die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Aufheizung des gewünschten Polymeren mit einer geeigneten verträglichen Flüssigkeit zur Bildung einer Lösung, Abkühlung dieser Lösung in geeigneter Form bis zur Bildung eines Feststoffes und anschließende Extraktion der Flüssigkeit zur Erzielung eines mikroporösen Materials. Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu beachtenden Punkte sind nachstehend eingehend beschrieben.

Auswahl des Polymeren

Wie bereits angedeutet stellt sich das erfindungsgemäße Verfahren überraschenderweise als eine Technik dar, mit welcher jedes beliebige thermoplastische Polymere mikroporös gemacht werden kann. Somit gilt das erfindungsgemäße Verfahren für Olefin-, Kondensations- und Oxidationspolymere.

Beispielhaft für die nützlichen nicht-acrylischen Polyolefine sind Niederdruckpolyäthylen, Hochdruckpolyäthylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymere, Styrol-Acrylnitril-Kopolymere, Styrol-Butadien-Kopolymere, Poly(4-methyl-penten-1), Polybutylen, Polyvinylidenchloride, Polyvinylbutyral, chloriertes Polyäthylen, Äthylen-Vinylacetat-Kopolymere, Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol.

Zu den brauchbaren acrylischen Polyolefinen gehören Polymethylmethacrylat, Polymethyl-acrylat, Äthylen-Acrylsäure-Kopolymere und Äthylen-Acrylsäuremetallsalz-Kopolymere.

Polyphenylenoxid ist beispielhaft für die einsetzbaren Oxidationspolymeren. Die brauchbaren Kondensationspolymeren umfassen Polyäthylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Nylon 6, Nylon 11, Nylon 13, Nylon 66, Polycarbonate und Polysulfon.

Auswahl der verträglichen Flüssigkeit

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens muß man zuerst ein synthetisches thermoplastisches Polymeres auswählen, welches mikroporös gemacht werden soll. Nachdem man das Polymere ausgewählt hat, besteht der nächste Schritt in der Auswahl der geeigneten verträglichen Flüssigkeit und des einzuhaltenden Mengenverhältnisses.

Natürlich können für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens auch Mischungen eines oder mehrerer Polymeren eingesetzt werden. Polymeres und

Flüssigkeit werden unter Rühren auf die für die Bildung einer klaren, homogenen Lösung erforderliche Temperatur erhitzt. Kann bei keiner Flüssigkeitskonzentration eine Lösung erreicht werden, ist die Flüssigkeit ungeeignet und kann mit diesem Polymeren nicht zusammen verwendet werden. Wegen der Selektivität ist eine absolute sichere Voraussage für die praktische Brauchbarkeit einer bestimmten Flüssigkeit in Kombination mit einem bestimmten Polymeren nicht möglich. Es können jedoch einige allgemein nützliche Richtlinien gegeben werden. Wenn das eingesetzte Polymere z. B. nicht polar ist, dürften sich nichtpolare Flüssigkeiten mit ähnlichen Löslichkeitsparametern bei der Lösungstemperatur wahrscheinlich eher eignen. Sind solche Parameter nicht bekannt, kann man sich an die leichter feststellbaren Löslichkeitsparameter bei Raumtemperatur halten. In ähnlicher Weise sind für den Einsatz mit polaren Polymeren polare organische Flüssigkeiten mit ähnlichen Löslichkeitsparametern zu prüfen. Außerdem ist die relative Polarität bzw. Nicht-Polarität der Flüssigkeit auf die relative Polarität bzw. Nicht-Polarität des Polymeren abzustimmen. Bei hydrophoben Polymeren zeigen die brauchbaren Flüssigkeiten im typischen Fall keine oder wenig Wasserlöslichkeit. Andererseits verlangen Polymere, die eher hydrophil sind, im allgemeinen eine Flüssigkeit mit einer gewissen Wasserlöslichkeit.

Hinsichtlich der geeigneten Flüssigkeiten hat man festgestellt, daß bestimmte Arten verschiedener Typen organischer Verbindungen brauchbar sind, wie z. B. aliphatische und aromatische Säuren, aliphatische, aromatische und zyklische Alkohole, Aldehyde, primäre und sekundäre Amine, aromatische und äthoxylierte Amine, Diamine, Amide, Ester und Diester, Äther, Ketone und verschiedene Kohlenwasserstoffe sowie Heterocyklen. Es ist jedoch zu beachten, daß das Konzept recht selektiv ist. Zum Beispiel eignen sich nicht alle gesättigten aliphatischen Säuren; und nicht alle für Polyäthylen einer hohen Dichte brauchbaren Flüssigkeiten sind notwendigerweise auch z. B. für Polystyrol brauchbar.

Man wird verstehen, daß sich die geeigneten Proportionen von Polymerem und Flüssigkeit für jedes beliebige System leicht aus einer Betrachtung der Parameter ableiten lassen, die nachstehend besprochen werden.

Wo Mischungen aus einem oder mehreren Polymeren verwendet werden, muß die Flüssigkeit verständlicherweise für alle verwendeten Polymeren geeignet sein. Es kann jedoch möglich sein, daß eine Polymermischung Eigenschaften hat, die nicht unbedingt erfordern, daß die Flüssigkeit mit allen eingesetzten Polymeren harmoniert. Als Beispiel: wenn ein oder mehrere polymere Bestandteile in relativ so geringen Mengen vorhanden sind, daß sie keine wesentliche Wirkung auf die Eigenschaften der Mischung haben, dann braucht die eingesetzte Flüssigkeit nur mit dem oder den Hauptpolymeren zu harmonisieren.

Während die meisten geeigneten Materialien Stoffe sind, die bei Raumtemperatur flüssig sind, können auch Materialien verwendet werden, die sich bei Raumtemperatur im Festzustand befinden, solange daraus zusammen mit dem Polymeren bei erhöhten Temperaturen Lösungen gebildet werden können und das Material nicht die Bildung der mikroporösen Struktur behindert. Insbesondere kann ein Feststoff verwendet werden, solange die Phasentrennung eher durch Trennung von Flüssigkeit und Flüssigkeit als durch Trennung von Flüssigkeit und Feststoff während der Abkühlung

erfolgt, die anschließend besprochen wird. Die verwendete Flüssigkeitsmenge kann im allgemeinen zwischen etwa 10 und etwa 90% liegen.

Wie gesagt kann jedes synthetische thermoplastische Polymere verwendet werden, solange die gewählte Flüssigkeit mit diesem Polymeren eine Lösung bildet und die Konzentration bei Trennung während der Abkühlung eine kontinuierliche Polymerphase ergibt, wie nachstehend noch im einzelnen beschrieben wird. Zur besseren Übersicht über die Palette der geeigneten Polymer- und Flüssigkeitssysteme dürfte eine kurze Zusammenfassung einiger solcher Systeme nützlich sein.

Für die Herstellung mikroporöser Polymerer aus Polypropylen haben sich Alkohole, wie 2-Benzylamino-1-propanol und 3-Phenyl-1-propanol; Aldehyde wie Salizylaldehyd; Amide wie N,N-Diäthyl-m-toluamid; Amine wie N-Hexyldiäthanolamin, N-Behenyldiäthanolamin, N-coco-diäthanolamin, Benzylamin, N,N-bis- β -hydroxyäthylcyclohexylamin, Diphenylamin und 1,12-Diamindodekan; Ester wie Methylbenzoat, Benzylbenzoat, Phenylsalizylat, Methylsalizylat und Dibutylphthalat; sowie Äther, wie Diphenyläther, 4-Brom-diphenyläther sowie Dibenzyläther als geeignet erwiesen. Außerdem können auch Halogenkohlenwasserstoffe, wie 1,1,2,2-Tetrabromäthan, und Kohlenwasserstoffe, wie Transstilben, und andere Alkyl-/Aryl-Phosphite verwendet werden, sowie auch Ketone, wie Methylnonylketon.

Für die Bildung von mikroporösen Polymeren aus Polyäthylen einer hohen Dichte haben sich gesättigte aliphatische Säuren, wie Decansäure; primäre gesättigte Alkohole, wie Decylalkohol und 1-Dodecanol; sekundäre Alkohole, wie 2-Undecanol und 6-Undecanol; äthoxylierte Amine, wie N-Lauryldiäthanolamin; aromatische Amine, wie N,N-diäthylanilin; Diester, wie Dibutylsebacat und Dihexylsebacat, und Äther, wie Diphenyläther und Benzyläther, als geeignet erwiesen. Weitere brauchbare Flüssigkeiten sind z. B. halogenierte Verbindungen, wie Octabromdiphenyl, Hexabrombenzol und Hexabromcyclohexan; Kohlenwasserstoffe, wie 1-Hexadecan, Diphenylmethan und Naphthalin; aromatische Verbindungen, wie Acetophenon, und andere organische Verbindungen, wie Alkyl-Arylphosphite, sowie Chinolin und Ketone, wie Methyl-nonylketon.

Für die Bildung mikroporöser Polymerer aus Polyäthylen einer niederen Dichte haben sich folgende Flüssigkeiten als brauchbar erwiesen: gesättigte aliphatische Säuren, wie Hexansäure, Caprylsäure, Decansäure, Undecansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure; ungesättigte aliphatische Säuren, wie Oleinsäure und Erucasäure; aromatische Säuren, wie Benzoesäure, Phenylstearinsäure, Polystearinsäure und Xylylbehensäure, sowie andere Säuren, wie verzweigte Carbonsäuren mit einer mittleren Kettenlänge von 6, 9 und 11 Kohlenstoffatomen, Tallölsäuren und Rosinsäure; primäre gesättigte Alkohole, wie 1-Octanol, Nonylalkohol, Decylalkohol, 1-Decanol, 1-Dodecanol, Tridecylalkohol, Cetylalkohol und 1-Heptadecanol; primäre ungesättigte Alkohole, wie Undecylenylalkohol und Oleylalkohol; sekundäre Alkohole, wie 2-Octanol, 2-Undecanol, Dinonylcarbinol und Diundecylcarbinol, und aromatische Alkohole, wie 1-Phenyläthanol, 1-Phenyl-1-pentanol, Nonylphenol, Phenylstearylalkohol und 1-Naphthol. Weitere brauchbare hydroxylhaltige Verbindungen sind z. B. Polyoxyäthylenäther des Oleylalkohols und ein Polypropylynglykol mit einem zahlenmäßigen mittleren

Molgewicht von etwa 400. Ebenfalls brauchbare Flüssigkeiten sind cyclische Alkohole, wie 4-t-Butylcyclohexanol und Menthol; Aldehyde, wie Salizylaldehyd; primäre Amine, wie Octylamin, Tetradecylamin und Hexadecylamin; sekundäre Amine, wie Bis-(1-äthyl-3-methylpentyl)amin und äthoxylierte Amine, wie N-Lauryldiäthanolamin, N-Talgfett-diäthanolamin, N-Stearldiäthanolamin und N-Cocodiäthanolamin.

Weitere brauchbare Flüssigkeiten sind z. B. aromatische Amine, wie N-sek-butylanilin, Dodecylanilin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diäthylanilin, p-Toluidin, N-Äthyl-o-toluidin, Diphenylamin und Aminodiphenylmethan; Diamine, wie N-Erucyl-1,3-propandiamin und 1,8-Diamino-p-menthan; weitere Amine, wie verzweigte Tetramine und Cylododecylamin; Amide, wie Cocamid, hydrierte Talgfettamide, Oktoecylamid, Erucamid, N,N-Diäthyltoluamid und N-Trimethylolpropanstearamid; gesättigte aliphatische Ester, wie Methylcaprylat, Äthyllaurat, Isopropylmyristat, Äthylpalmitat, Isopropylpalmitat, Methylstearat, Isobutylstearat und Tridecylstearat; ungesättigte Ester, wie Stearylacrylat, Butylundecylenat und Butyloleat; Alkoxyester, wie Butoxyäthylstearat und Butoxyäthylolcat; aromatische Ester, wie Vinylphenylstearat, Isobutylphenylstearat, Tridecylphenylstearat, Methylbenzoat, Äthylbenzoat, Butylbenzoat, Benzylbenzoat, Phenyllaurat, Phenylsalizylat, Methylsalizylat und Benzylacetat, sowie Diester, wie Dimethylphenylendistearat, Diäthylphthalat, Dibutylphthalat, Di-iso-octylphthalat, Dicapryladipat, Dibutylsebacat, Dihexylsebacat, Di-iso-octylsebacat, Dicaprylsebacat und Dioctylmaleat. Weitere brauchbare Flüssigkeiten sind z. B. Polyäthylenglykolester, wie Polyäthylenglykol (mit einem mittleren Molgewicht von etwa 400), Diphenylstearat, Polyhydroxyester, wie Rhizinöl (Triglycerid), Glycerinmonostearat, Glycerinmonoleat, Glycerindistearat, Glycerindioleat und Trimethylolpropanmonophenylstearat; Äther, wie Diphenyläther und Benzyläther; halogenierte Verbindungen, wie Hexachlorcyclopentadien, Octabrombiphenyl, Decabromdiphenyloxid und 4-Bromdiphenyläther, Kohlenwasserstoffe, wie 1-Nonen, 2-Nonen, 2-Undecen, 2-Heptadecen, 2-Nonadecen, 3-Eicosen, 9-Nonadecen, Diphenylmethan, Triphenylmethan und trans-Stilben; aliphatische Ketone, wie 2-Hetanon, Methylnonylketon, 6-Undecanon, Methylundecylketon, 6-Tridecanon, 8-Pentadecanon, 11-Pentadecanon, 2-Heptadecanon, 8-Heptadecanon, Methylheptadecylketon, Dinonylketon und Distearylketon; aromatische Ketone, wie Acetophenon und Benzophenon und andere Ketone, wie Xanthon. Ebenfalls brauchbare Flüssigkeiten sind weiterhin Phosphorverbindungen, wie Triäthylphosphat, Polysiloxane, Muget-Hyazin, Terpeneol Prime Nr. 1, Badeölaroma Nr. 5864 K, Phosclere P315C (Organophosphit), Phosclere P576 (Organophosphit), styrolisiertes Nonylphenol, Chinolin und Chinolidin.

Bei den obengenannten Produkten sowie den im folgenden noch erwähnten Produkten, die durch eine Handelsbezeichnung gekennzeichnet sind, handelt es sich um Produkte, die am Anmeldetag unter den erwähnten Bezeichnungen erhältlich waren.

Zur Herstellung mikroporöser Polymerprodukte aus Polystyrol sind folgende Flüssigkeiten brauchbar:

tris-halogeniertes Propylphosphat,
Aryl-/Alkyl-Phosphite,
1,1,2,2-Tetrabromäthan,
Tribrom-neopentylalkohol,

40% Voranol C.P. 3000 Polyol und
Tribrom-neopentylalkohol 60%,
Tris- β -chloräthylphosphat,
Tris-(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat,
Tri-(dichlorpropyl)-phosphat,
Dichlorbenzol und 1-Dodecanol.

Für die Herstellung mikroporöser Polymerprodukte aus Polyvinylchlorid sind als Flüssigkeiten verwendbar: aromatische Alkohole einschließlich Methoxybenzylalkohol, 2-Benzylamino-1-propanol und andere hydroxylgruppenhaltige Flüssigkeiten, einschließlich 1,3-Dichlor-2-propanol. Andere brauchbare Flüssigkeiten sind halogenierte Verbindungen einschließlich Tetra-bromphthalsäurediester sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, einschließlich trans-Stilben.

Außerdem können entsprechend der Erfindung mikroporöse Produkte auch aus anderen Polymeren, Copolymeren und Mischungen hergestellt werden. Es sind hierfür jeweils bestimmte Flüssigkeiten zu verwenden, beispielsweise

für Styrol-Butadien-Copolymere

Decylalkohol, N-Talgfett-diäthanolamin, N-Cocofett-diäthanolamin und diphenylamin;

für Äthylen-Acrylsäure-Copolymere

Salze, einschließlich N-Talgfett-diäthanolamin, N-Cocofett-diäthanolamin, Dibutylphthalat und Diphenyläther;

für hochschlagfestes Polystyrol

Hexabrombiphenyl und Alkyl-/Aryl-phosphite;

für Polyphenylenoxyd-Polystyrol-Mischungen

N-Cocofett-diäthanolamin, N-Talgfett-diäthanolamin, Diphenylamin, Dibutylphthalat und Hexabromphenol;

für Mischungen aus Polyäthylen mit niedriger Dichte (Hochdruck-Polyäthylen) und chloriertes Polyäthylen-Dodecanol Diphenyläther und N-Talgfett-diäthanolamin.

Mit 1-Dodecanol als Flüssigkeiten können verschiedene mikroporöse Polymerprodukte hergestellt werden, beispielsweise solche aus Mischungen aus Polypropylen-chloriertes Polyäthylen, Polyäthylen mit hoher dichte (Niederdruckpolyäthylen)-Polyvinylchlorid, Polyäthylen mit hoher Dichte (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymere).

Zur Herstellung von mikroporösen Produkten aus Polymethylmethacrylat sind 1,4-Butandiol und Laurinsäure als geeignet festgestellt worden.

Mikroporöses Nylon 11 kann hergestellt werden unter Verwendung von Äthylencarbonat, 1,2-Propylencarbonat oder Tetramethylensulfon als Flüssigkeiten.

Menthol kann bei der Verarbeitung von Polycarbonaten zu mikroporösen Produkten eingesetzt werden.

Auswahl der Konzentrationen für die Polymeren und die Flüssigkeiten

Die Bestimmung der Zusatzmenge der zu verwendenden Flüssigkeit wird mit Hilfe der Binodial- und Spinodal-Kurven des jeweiligen Systems, wie in Fig. 1 gezeigt ist, durchgeführt (Fig. 010). Wie ersichtlich, ist T_m die Maximaltemperatur in der Binodial-Kurve (d. h. die maximale Temperatur des Systems, bei welcher binodiale Zersetzung auftritt). T_m ist die obere kritische Lösungstemperatur (d. h. die maximale Temperatur, bei welcher sinodale Zersetzung auftritt). ϕ_m gibt die Polymerkonzentration bei T_m . ϕ_c zeigt die kritische Konzentration und ϕ die Polymerkonzentration des Systems.

13

die erforderlich ist, damit die einmaligen mikroporösen Polymerstrukturen entsprechend der Erfindung gebildet werden. Theoretisch sollten Φ_m und Φ_f eigentlich identisch sein. Es ist jedoch bekannt, daß infolge der Molekulargewichtsverteilung eines handelsüblichen Polymeren Φ_f um etwa 5 Gew.-% größer ist als der Wert für Φ_m . Zur Bildung eines erfindungsgemäßen mikroporösen Polymerproduktes muß die für ein bestimmtes System Φ_f benutzte Polymerkonzentration größer sein als Φ_m . Wenn die Polymerkonzentration kleiner ist als Φ_m , wird Phasentrennung auftreten, wenn das System abgekühlt wird, wobei die flüssigkeits- und kontinuierliche, das Polymere die diskontinuierliche Phase bildet. Wenn man jedoch die vorgeschriebene Polymerkonzentration einhält, so ist sichergestellt, daß bei Abkühlung auf die Phasentrennungstemperatur das Polymere die kontinuierliche Phase bildet, wie es unabdingbar ist, wenn man eine einheitliche mikrozelluläre Struktur entsprechend der Erfindung herstellen will. Gleichermaßen ist es zur Erzielung einer kontinuierlichen Polymerphase zwingend, daß zunächst eine Lösung gebildet wird. Wenn nicht nach den Vorschriften der Erfindung vorgegangen und zunächst eine Dispersion gebildet wird, so gleicht das entstehende mikroporöse Produkt einem solchen, das beim Zusammensintern von Polymereteilchen erhalten wird.

Dementsprechend ist darauf zu achten, daß die einzuhaltende Polymerkonzentration und der Zusatz des jeweiligen Lösungsmittels bei jedem System variiert. Eine Anzahl von Phasendiagrammen wurde bereits aufgezeichnet. Wo keine entsprechenden Kurven verfügbar sind, können sie leicht nach üblichen Methoden erstellt werden. So ist beispielsweise in »Smolders, van Aartsen und Steenberg, Kolloid Z. u. Z. Polymere, 243, 14 (1971) ein entsprechendes Verfahren erläutert.

Eine allgemeine Darstellung einer Temperatur/Konzentrationskurve für ein hypothetisches Polymer-Flüssigkeits-System zeigt Fig. 1A. Der Abschnitt $\gamma-\alpha$ zeigt die thermodynamische Gleichgewichtskurve der flüssig-flüssig-Phasentrennung, der Abschnitt $\alpha-\beta$ die der flüssig-fest-Phasentrennung, welche üblicherweise als Schmelzpunktdruckkurve eines hypothetischen Flüssigkeits-Polymer-Systems anzusehen ist. Der ober schattierte Bereich stellt eine obere flüssig-flüssig-Unmischbarkeit dar, die in einigen Systemen auftreten kann. Die gestrichelte Linie zeigt die Herabsetzung der Kristallisationstemperatur als Folge der Abkühlung mit einer zur Erreichung der thermodynamischen flüssig-flüssig-Ungleichgewichts-Phasentrennung hinreichenden Geschwindigkeit. Der flache Abschnitt der Kristallisation/Zusammensetzungskurve definiert einen brauchbaren Zusammensetzungsbereich, als Funktion der angewandten Abkühlung, wie im einzelnen noch ausgeführt wird.

So kann man für jede gegebene Abkühlungsgeschwindigkeit die Kristallisationstemperatur gegen den Prozentsatz an Harz oder mischbarer Flüssigkeit auftragen und in dieser Weise die Flüssigkeit/Polymer-Konzentrationsbereiche bestimmen, die zu der gewünschten mikroporösen Struktur bei der gegebenen Abkühlungsgeschwindigkeit führen. Für kristalline Polymere stellt die Bestimmung des brauchbaren Konzentrationsbereiches durch Auftragen der vorerwähnten Kristallisationskurve eine tragbare Alternative zur Erstellung eines Phasendiagramms, wie in Fig. 1 gezeigt, dar. Als Beispiel für das oben Gesagte, kann auf Fig. 55 verwiesen werden, in der die Abhängigkeit der Temperatur von der Polymer-Flüssigkeits-Konzentra-

tion dargestellt ist, und zwar die Schmelzkurve bei der Erhitzungsgeschwindigkeit von 16° C pro Minute und die Kristallisationskurve für Polypropylen und Chinolin über einen weiten Konzentrationsbereich. Wie aus der Kristallisationskurve abgelesen werden kann, liegt für eine Abkühlung von 16° C pro Minute der passende Konzentrationsbereich zwischen 20 und 70 Prozent Polypropylen.

Fig. 56 ist ein Diagramm, in welchem die Temperatur gegen die Polymer-Flüssigkeits-Zusammensetzung für Polypropylen und N,N-bis-(2-Hydroxyäthyl)-talgfettamin aufgetragen für eine obere Kurve zeigt die Schmelzkurve, aufgetragen für eine Heizgeschwindigkeit von 16° C pro Minute. Die unteren Kurven sind Kristallisationskurven, die in absteigender Ordnung für Abkühlgeschwindigkeiten von 8° C, 16° C, 32° C und 64° C pro Minute aufgenommen wurden. Die Kurven zeigen zwei konkurrierende Phänomene, welche auftreten, wenn die Abkühlgeschwindigkeit ansteigt. Zunächst, der flache Abschnitt der Kurve läßt erkennen, daß die Kristallisationstemperatur, die über einen breiten Konzentrationsbereich ziemlich stabil ist, mit ansteigender Abkühlgeschwindigkeit absinkt, woraus abzuleiten ist, daß je höher die Abkühlgeschwindigkeit, um so niedriger die jeweilige Kristallisationstemperatur ist.

Das zweite Phänomen, das erkennbar ist, ist die Änderung der Neigung der Kristallisationskurve mit der Änderung der Abkühlgeschwindigkeit. Es erscheint so, als würde der flache Abschnitt der Kristallisationskurven größer, wenn die Abkühlgeschwindigkeit zunimmt. Dementsprechend kann man annehmen, daß man durch Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit den zulässigen Konzentrationsbereich für die erfindungsgemäße Herstellung mikroporöser Strukturen erweitern kann. Aus dem oben Gesagten wird deutlich, daß zur Ermittlung des brauchbaren Konzentrationsbereiches für ein gegebenes System lediglich einige repräsentative Konzentrationen von Polymer/Flüssigkeit hergestellt und dann mit einer gewünschten Geschwindigkeit abgekühlt zu werden brauchen. Nach Auftragen der Kristallisationstemperaturen wird der zulässige Konzentrationsbereich leicht erkennbar.

Fig. 57 ist die Aufzeichnung der Temperatur gegen die Polymer-Flüssigkeits-Konzentration für Polypropylen und Dioctylphthalat. Die obere Kurve ist die Schmelzkurve für das System über einen Konzentrationsbereich, und die untere Kurve stellt die Kristallisationsabhängigkeit in demselben Konzentrationsbereich dar. Da die Kristallisationskurve keinen flachen Abschnitt aufweist, innerhalb dessen die Kristallisationstemperatur für einen gewissen Konzentrationsbereich im wesentlichen konstant bleiben würde, kann man annehmen, daß das System Polypropylen/Dioctylphthalat zur Herstellung mikroporöser Strukturen ungeeignet ist – und dies ist in der Tat der Fall.

Zum Beweise für die ausgezeichnete Korrelation zwischen der »Phasendiagramm-Methode« zur Bestimmung des brauchbaren Konzentrationsbereiches für Polymere und Flüssigkeiten und die »Kristallisations-Methode« kann auf die Fig. 58 und 59 verwiesen werden. Fig. 58 ist ein Phasendiagramm für das System niedermolekulares Polyäthylendiphenyläther, bestimmt nach der üblichen Lichtstreuungs-Technik unter Verwendung eines thermisch kontrolliertem Gefäßes. Aus dem Phasendiagramm Fig. 58 ist zu entnehmen, daß T_m etwa bei 135° C liegt und Φ_m etwa 7% Polymer beträgt. Außerdem zeigt sich, daß bei etwa 45% Polymerkonzentration

tration die Trübungspunkt-Kurve die Schmelzpunktdepressions-Kurve schneidet, was einen zulässigen Konzentrationsbereich von etwa 7% Polymer bis etwa 45% Polymer anzeigt.

Man kann den aus Kurve 58 ermittelten Konzentrationsbereich mit dem aus Fig. 59 zu entnehmenden vergleichen: Fig. 59 zeigt die Schmelzkurven desselben Systems bei Aufheizgeschwindigkeiten von 8° C und 16° C pro Minuten und die Kristallisationskurven bei Abkühlgeschwindigkeiten von ebenfalls 8° C und 16° C pro Minute. Aus den Kristallisationskurven kann man ablesen, daß der im wesentlichen flache Abschnitt sich zwischen 10% bis etwa 42–45% Polymer erstreckt, je nach Abkühlgeschwindigkeit. Somit stimmen die Ergebnisse aus den Kristallisationskurven einerseits und den Trübungspunkt-Phasendiagrammen andererseits erstaunlich gut miteinander überein.

Bei nichtkristallinen Polymeren wird angenommen, daß man die Temperatur/Konzentrations-Abhängigkeit der Glasumwandlungstemperatur als Alternative zu dem Phasendiagramm entsprechend Fig. 1 benutzen kann. Fig. 60 zeigt die Temperatur/Konzentrationskurve für die Umwandlungstemperaturen 2. Ordnung für das System niedermolekulares Polystyrol und 1-Dodecanol in verschiedenen Konzentrationsbereichen.

Aus Fig. 60 ist zu entnehmen, daß von etwa 8% Polymer bis etwa 50% Polymer die Umwandlungstemperatur 2. Ordnung für Polystyrol/1-Dodecanol im wesentlichen konstant ist. Es wurde daher angenommen, daß die Konzentrationen im Bereich des im wesentlichen flachen Kurvenabschnittes für das erfindungsgemäße Verfahren brauchbar sein würden, entsprechend den flachen Abschnitten der vorher besprochenen Kristallisationskurven. Hieraus ist ersichtlich, daß als zulässige Alternative zur Bestimmung des Phasendiagramms für nichtkristalline Polymere-Systeme die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen 2. Ordnung angesehen werden kann, und daß man im Bereich des flachen Abschnitts solcher Kurven arbeiten kann.

Für alle oben erläuterten Figuren werden die Kristallisationstemperaturen mit einem »DSC-Differential-Scanning-Calorimeter« oder vergleichbaren Einrichtungen ermittelt.

Weitere Einflüsse der Abkühlgeschwindigkeit auf die Durchführung der vorliegenden Erfindung werden weiter unten besprochen.

Nachdem man das gewünschte synthetische thermoplastische Polymere, eine damit verträgliche Flüssigkeit und den potentiell brauchbaren Konzentrationsbereich ausgewählt hat, muß man noch die tatsächlich anzuwendende Konzentration des Polymeren und der Flüssigkeit auswählen. Zusätzlich zur Beurteilung des theoretisch möglichen Konzentrationsbereiches müssen zur Abstimmung der Anteile eines bestimmten Systems andere Überlegungen hinzukommen. Beispielsweise müssen, insoweit die Maximalmenge an Flüssigkeit, die verwendet werden kann, davon betroffen wird, die angestrebten Festigkeitseigenschaften berücksichtigt werden; oder genauer gesagt, der Zusatz an verwendeter Flüssigkeit sollte die Erzeugung einer mikroporösen Struktur erlauben, die eine ausreichende »Verarbeitungs-Festigkeit« aufweist, damit ein Zusammenfallen der mikroporösen oder zellförmigen Struktur vermieden wird. Andererseits können die Auswahl der maximalen Harzmenge oder Viskositätsbegrenzungen durch eine bestimmte Verarbeitungsvorrichtung den tolerablen maximalen Polymer- oder Harzgehalt diktieren.

Weiterhin sollte der Anteil der Polymeren nicht so

groß sein, daß es zur Bildung geschlossener Zellen oder anderer mikroporöser Bereiche kommt.

Die relative Menge der Flüssigkeit beeinflußt ebenso in gewissen Umfang die gewünschte effektive Porengröße, d. h. die spezielle Zellen- oder Porengröße, die für den späteren Verwendungszweck gefordert wird. Beispielsweise nimmt die mittlere Poren- bzw. Zellengröße mit steigendem Flüssigkeitsgehalt zu.

Auf jeden Fall kann die Brauchbarkeit einer Flüssigkeit und dessen verfahrensmäßig zulässige Konzentration für ein bestimmtes Polymeres leicht festgestellt werden, wenn man die Flüssigkeit in der oben erläuterten Weise experimentell bestimmt.

Die im Vorstehenden diskutierten Parameter müssen jedoch eingehalten werden. Es können auch Mischungen von zwei oder mehreren Flüssigkeiten verwendet werden; die Brauchbarkeit bestimmter Mischungen kann leicht geprüft werden. Es kann vorkommen, daß eine bestimmte Mischung von Flüssigkeiten brauchbar ist, obwohl eine oder mehrere der Flüssigkeiten unbrauchbar sein können.

Es muß betont werden, daß ein bestimmter Zusatz einer Flüssigkeit häufig diktiert werden kann durch den speziellen Endgebrauch des Produktes. Beispielsweise kann man aus Polyäthylen hoher Dichte und N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)-talgfett-amin ein brauchbares mikroporöses Produkt herstellen, wenn man 30 bis 90%, vorzugsweise 30–70% des Amins verwendet. Bei Polyäthylen einer niederen Dichte und demselben Amin kann der Anteil der Flüssigkeit bei 20–90%, vorzugsweise zwischen 20 und 80% liegen. Im Gegensatz dazu darf bei Verwendung von Diphenyläther als Flüssigkeit der Zusatz zu Polyäthylen einer niederen Dichte nicht mehr als etwa 80% betragen, wobei eine Maximalmenge von 60% bevorzugt ist. Wenn man 1-Hexadecan zusammen mit Polyäthylen einer niederen Dichte einsetzt, können die Zusätze bis zu 90% und mehr betragen. Bei Polypropylen und dem oben beschriebenen Talgfettamin liegt der Aminzusatz bei etwa 10 bis 90%, wobei eine Maximalzusatzmenge von etwa 85% bevorzugt ist. Im System Polystyrol-1-Dodecanol kann die Alkoholkonzentration zwischen 20 und etwa 90% variieren, vorzugsweise zwischen 30 und 70%. Bei Verwendung von Styrol-Butadien-Copolymeren (z. B. SBR) kann der Flüssigkeitsanteil zwischen 40 bis 90% liegen; bei Diphenylamin als Flüssigkeit ist ein Bereich zwischen 50 und 60% brauchbar. Wenn mikroporöse Strukturen aus dem genannten Amin und einem Äthylacrylsäure-Copolymeren hergestellt werden sollen, kann der Flüssigkeitsanteil zwischen 30 und 70% liegen; bei Diphenyläther kann er zwischen 10 und 90% variieren. Dies gilt ebenso, wenn Dibutylphthalat als Flüssigkeit verwendet wird.

Ausformung der homogenen Flüssigkeit

Aus der Bildung der Lösung folgt, daß diese dann so verarbeitet werden kann, daß jede gewünschte Form oder Gestalt erzielt wird. Im allgemeinen und abhängig von dem jeweiligen System kann dabei die Dicke des erzeugten Artikels von einem dünnen Film von ca. 25,4 µm oder weniger bis zu einem relativ dicken Block mit einer Dicke von etwa ca. 63,5 cm oder sogar mehr variieren. Die Möglichkeit der Formung von Blöcken erlaubt es auf diese Weise, daß das mikroporöse Material in jede gewünschte, auch schwierige, Form gebracht werden kann, die etwa durch Extrusion, Spritzgießen oder durch andere verwandte Techniken erzielbar ist. Die praktischen Erwägungen bei der Bestimmung des Dickenbereichs, der bei einem bestimmten System

anwendbar ist, schließen die Geschwindigkeit des Viskositätsaufbaues beim Abkühlen des Systems ein. Im allgemeinen kann die Struktur umso dicker sein, je höher die Viskosität ist. Demgemäß kann die Struktur von jeder beliebigen Dicke sein solange, wie Grobphasentrennung nicht auftritt, d. h. wie nicht zwei unterscheidbare Lagen sichtbar werden.

Es läßt sich feststellen, daß eine vollständige Trennung in zwei bestimmte Schichten eintritt, wenn Flüssig-Flüssig-Phasentrennung unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen stattfinden kann. Eine Schicht besteht aus geschmolzenem Polymer, welches noch den löslichen Anteil an Flüssigkeit enthält, die andere aus der flüssigen Phase, welche den in der Flüssigkeit löslichen Anteil an Polymerem enthält. Diese Bedingung wird durch die binodiale Linie im Phasendiagramm der Fig. 1 und 1a dargestellt. Ersichtlich ist die realisierbare Größe bzw. Dicke der hergestellten Struktur bestimmt durch die Wärmeleitcharakteristiken der Zusammenstellung; ist das Objekt dick genug und die Wärmesitzung schlecht genug, kann die Abkühlgeschwindigkeit im Innern des Objekts derart langsam vonstatten gehen, daß sich die Lösung thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen annähert, was dann zu einer unterscheidbaren schichtförmigen Phasentrennung, entsprechend dem im vorhergehenden Beschriebenen führt.

Erhöhte Dicken können auch durch die Zugabe kleinerer Mengen thixotroper Stoffe erreicht werden. So vergrößert z. B. die Beigabe kommerziell erhältlicher kolloidaler Silikonverbindungen vor dem Abkühlen deutlich den Bereich brauchbarer Dicken ohne jedoch die charakteristische mikroporöse Struktur zu beeinflussen. Die jeweils benötigten oder zweckmäßigen konkreten Mengen können leicht durch Versuch bestimmt werden.

Abkühlung der homogenen Lösung

Wie aus den vorhergehenden Ausführungen deutlich wird, muß die Lösung unabhängig von der Art der Weiterverarbeitung (d. h. Gießen in einen Film od. dgl.) abgekühlt werden, um eine Form zu erreichen, die wie ein fester Körper aussieht und sich wie ein solcher verhält. Das entstehende Material sollte genügend Festigkeit und Zusammenhalt aufweisen, so daß es bei der Handhabung nicht krümelt, etwa wenn man es in die Hand nimmt. Eine weitere Möglichkeit, um festzustellen, ob das erhaltene System die gewünschte Struktur hat, besteht in der Anwendung einer Substanz, die zwar Lösungsmittel für die benutzte Flüssigkeit, nicht jedoch für das Polymer ist. Wenn das Material dabei zerfällt, konnte das System die zu fordernden Kriterien nicht erfüllen.

Die Abkühlgeschwindigkeit der Lösung kann in weiten Grenzen variiert werden. Tatsächlich braucht gewöhnlich keine Kühlung von außen zu erfolgen. So kann es beispielsweise genügen, etwa einen Film durch Gießen des heißen Flüssigkeitssystems auf eine metallische Oberfläche, die auf eine das Verstrecken des Films zulassende Temperatur erhitzt ist, herzustellen; alternativ kann das Formen eines Blocks erfolgen, indem man die heiße Lösung unter üblichen Bedingungen auf eine entsprechende Unterlage gießt.

Die Abkühlgeschwindigkeit muß, wie vorhergehend erwähnt, genügend groß sein, damit Flüssig-Flüssig-Phasentrennung unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nicht stattfindet. Im übrigen kann die Abkühlung wesentlichen Einfluß auf die entste-

hende mikroporöse Struktur haben. Für viele Polymer/Flüssigkeits-Systeme kann, wenn die Abkühlgeschwindigkeit zwar noch genügend langsam, jedoch die vorher erwähnten Bedingungen erfüllend, erfolgt, die Flüssig-Flüssig-Phasentrennung etwa gleichzeitig durch Bildung einer Vielzahl von Flüssigkeitströpfchen von im wesentlichen gleicher Größe erfolgen. Ist die Abkühlgeschwindigkeit so, daß diese Flüssigkeitströpfchen engstehen, wird das resultierende mikroporöse Polymer die vorhergehend definierte zellförmige Mikrostruktur zeigen, solange alle übrigen erwähnten Bedingungen ebenfalls befriedigt wurden.

Generell wird angenommen, daß die einzigartigen Strukturen des mikroporösen Polymers der vorliegenden Erfindung durch Abkühlen des Flüssigkeitssystems auf eine Temperatur unterhalb der Binodalkurve, wie in Fig. 1 gezeigt, erhalten werden, so daß die Flüssig-Flüssig-Phasentrennung angeregt wird. In diesem Stadium beginnen sich Keime oder Zellen zu bilden, die hauptsächlich aus reinem Lösungsmittel bestehen. Wenn die Abkühlgeschwindigkeit so abgestimmt ist, daß die zellförmige Mikrostruktur entsteht, wird vermutlich jeder Keim beim weiteren Anwachsen durch eine mit Polymer angereicherte Zone umgeben, die in dem Maße an Dicke zunimmt, wie ihr Flüssigkeit entzogen wird. Schließlich gleicht diese mit Polymer angereicherte Zone einer Haut oder einem Film, der die anwachsenden Lösungsmitteltröpfchen umschließt. Mit dem Dickerwerden der mit Polymer angereicherten Zone nimmt die Diffusion weiteren Lösungsmittels durch die Haut ab. Entsprechend nimmt auch das Wachstum der Flüssigkeitströpfchen ab, bis es schließlich praktisch aufhört; das Flüssigkeitströpfchen hat seine maximale Größe erreicht. An diesem Punkt ist die Bildung eines neuen Kerns (einer neuen Zelle) wahrscheinlicher als das weitere Wachstum der bereits großen Lösungsmitteltröpfchen. Um diese Art des Wachstums zu erreichen, ist es jedoch notwendig, daß die Kern- oder Keimbildung eher durch spinodale als durch binodiale Entmischung angeregt wird.

Die Abkühlung wird also derart durchgeführt, daß im wesentlichen zur selben Zeit eine Vielzahl von Flüssigkeitströpfchen von im wesentlichen derselben Größe in einer homogenen Polymerphase gebildet werden. Findet diese Art der Trennung nicht statt, so kann die zellförmige Struktur nicht entstehen. Erreicht wird sie im allgemeinen durch Anwendung solcher Bedingungen, die das Eintreten des thermodynamischen Gleichgewichts mindestens solange verhindern, bis die Keimbildung bzw. das Tröpfchenwachstum in Gang gesetzt wurde.

Verfahrensgemäß kann dies erzielt werden, indem man das System abkühlen läßt, ohne es einer Durchmischung oder anderen Scherkräften zu unterwerfen. Der Zeitparameter kann dort ebenfalls von Bedeutung sein, wo relativ dicke Blöcke geformt werden sollen, da in solchen Fällen schnellere Abkühlung wünschenswert sein kann.

Es gibt generell Hinweise dafür, daß innerhalb des Bereichs, in dem die Abkühlung zur Bildung einer Vielzahl von Flüssigkeitströpfchen führt, die Größe der entstehenden Zellen durch die Abkühlgeschwindigkeit in der Weise beeinflussbar ist, daß mit größer werdender Abkühlgeschwindigkeit die Zellen kleiner werden. In diesem Zusammenhang wurde beobachtet, daß ein Anwachsen der Abkühlgeschwindigkeit von etwa 8°C/min offensichtlich zur Auswirkung hat, daß die Zellengröße für ein mikroporöses Polypropylenpolymer auf

die Hälfte abnimmt. Entsprechend kann äußerliche Kühlung benutzt werden falls gewünscht, um die endgültige Zellen- und Porengröße zu steuern, wie im weiteren näher beschrieben wird.

Die Art, in der die Zwischenverbindungen oder Poren in der cellularen Struktur gebildet werden, kann nicht vollständig erklärt werden. Es gibt jedoch, ohne daß der Anmelder durch eine besondere Theorie festgelegt zu werden wünscht, verschiedene mögliche Mechanismen, die zur Erläuterung dieses Phänomens dienen können; jedes von ihnen kann mit der hier beschriebenen Vorstellung in Übereinstimmung gebracht werden. Die Bildung der Poren kann etwa durch thermisches Schrumpfen der polymeren Phase beim Abkühlen entstehen, wobei sich die Flüssigkeitströpfchen als inkompressible Kügelchen verhalten, wenn das Lösungsmittel einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten aufweist als das Polymere. Andererseits, und wie bereits angedeutet, enthält selbst nachdem die Lösungsmitteltröpfchen ihre maximale Größe erreicht haben, die mit dem Polymer angereicherte Phase noch etwas Restlösungsmittel und umgekehrt. Wenn das System sich weiter abkühlt, ist es demgemäß möglich, daß zusätzliche Phasentrennung stattfindet. Das Restlösungsmittel in der polymerreichen Haut kann deshalb hin zu den Lösungsmitteltröpfchen diffundieren und damit zugleich das Volumen der polymerrreichen Haut verkleinern und das der Lösungsmitteltröpfchen vergrößern. Vorstellbar ist, daß dies möglicherweise die Polymerhaut schwächt, während das Anwachsen des Volumens der Lösungsmittel- oder Flüssigphase zum Aufbau eines Innendruckes führt, der schließlich genügt, um die Polymerhaut zu durchbrechen und benachbarte Lösungsmitteltröpfchen zu verbinden. Bezogen auf diesen zuletzt beschriebenen Mechanismus kann das Polymer möglicherweise wieder in einen kompakteren Zustand zurückkehren ebenso wie die Restflüssigkeit aus der Polymerhaut herauswandert, beispielsweise durch Kristallisation, wenn ein solches zulassendes Polymer beteiligt ist. Dabei würde die Polymerhaut vermutlich schrumpfen und Defekte oder Löcher haben, die wohl in den Bereichen besonders niedriger Festigkeit zu suchen sind. Diese schwachen Bereiche sind möglicherweise zwischen benachbarten Flüssigkeitströpfchen zu finden, so daß sich die erwähnten Löcher zwischen benachbarten Flüssigkeitströpfchen bilden und zur Verbindung der Lösungsmitteltröpfchen führen würden. Wie dem auch sei, unabhängig vom tatsächlichen Ablauf entstehen die verbindenden Poren, wenn das Verfahren wie beschrieben durchgeführt wurde.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die Bildung der Poren kann auf den »Marangoni-Effekt« gegründet werden; dieser ist in »Marangoni, C. Nuovo Cimento (2) 5-6, 239 (1871); (3) 3, 97, 193 (1878) und Marangoni, C., Anm. Phys. Lpc. (1871), 143, 337«, beschrieben. Der Marangoni-Effekt sollte das Phänomen erklären, das zu beobachten ist, wenn alkoholische Getränke spontan von den Seiten von Trinkgläsern zurückfließen, insbesondere wenn ein kondensiertes Tröpfchen in die Masse der Flüssigkeit zurückfließt. Die Tröpfchenflüssigkeit dringt zunächst in die Flüssigkeitsmasse ein, dann erfolgt aber ein schnelleres Zurückziehen eines Teils der Flüssigkeit zurück in das Tröpfchen. Es könnte vermutet werden, daß ähnliches bei den Flüssigkeitströpfchen abläuft, die sich als Ergebnis der Flüssig-Flüssigphasentrennung bilden. So mag ein Tröpfchen mit einem anderen zusammentreffen und die Flüssigkeit des einen zunächst in die des anderen eindringen,

worauf eine schnelle Trennung der beiden Tröpfchen folgt, bei der vielleicht ein Teil der Flüssigkeit zwischen den beiden Tröpfchen, diese verbindend, zurückbleibt und möglicherweise die verbindenden Poren der zellförmigen Struktur bildet. Eine jüngere Diskussion des Marangoni-Effekts findet sich in »Charles & Mason, J. Colloid Sc: 15, 236 bis 267 (1960)«.

Wenn die Abkühlung der homogenen Lösung mit genügend hoher Geschwindigkeit erfolgt, kann die Flüssig-Flüssigphasentrennung unter Bedingungen erfolgen, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, die Erstarrung des Polymeren aber so schnell erfolgt, daß effektiv keine Bildung von Zellen oder Kernen mit anschließendem Wachstum stattfindet. In einem solchem Fall wird es keine Bildung der Flüssigkeitströpfchen geben, das entstehende mikroporöse Polymer folglich die definierte Zellstruktur nicht aufweisen.

So ist es unter bestimmten Umständen möglich, durch außerordentlich hohe Abkühlgeschwindigkeiten verschiedenartige mikroporöse Strukturen zu erreichen. Beispielsweise ergibt sich die zellförmige Mikrostruktur, wenn eine Lösung von 75 Teilen eines N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)talgefettamins und 25 Teile eines Polypropylens mit Geschwindigkeiten zwischen etwa 5°C/min und etwa 1350°C/min abgekühlt wird. Die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten wirken sich dabei hauptsächlich auf die Veränderung der absoluten Zellengröße aus. Wo Abkühlgeschwindigkeiten von etwa 2000°C/min angewandt werden, nehmen die Mikrostrukturen beispielsweise eine feine filigranartige oder gazeartige nicht cellulare Form an. Wenn eine Lösung von 60 Teilen N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)talgefettamin und 40 Teilen Polypropylen in derselben Weise behandelt wird, müssen Abkühlgeschwindigkeiten oberhalb 2000°C/min angewandt werden, ehe die filigranartige nicht zellförmige Struktur erreicht wird.

Um die Auswirkung der Abkühlgeschwindigkeit auf die Zellengröße der zellförmigen Struktur und den Übergang von der zellförmigen Struktur in eine solche, die keine bestimmten Zellen aufweist, zu untersuchen, wurden verschiedene Konzentrationen von Polypropylen und N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)talgefettamin als homogene Lösung zubereitet. Um die Untersuchung zu vervollständigen, wurde das früher besprochene DSC-2 in Verbindung mit den üblichen Röntgengeräten und einem Rasterelektronenmikroskop benutzt. Da das DSC-2 eine maximale Abkühlgeschwindigkeit von etwa 80°C/min liefern kann, wurde diese Art Kofler-Bank benutzt. Diese war eine Messingstange oder -bank, die einen Temperaturgradienten von mehr als 2000°C über ihre Länge von einem Meter aufweisen konnte und die die Möglichkeit zum Anordnen von Proben bot.

Eine Infrarot-Kamera diente dazu, die Temperaturen der Proben zu bestimmen, indem die Kamera zunächst auf eine Schale focussiert wurde, die auf der der Temperatur von 110°C, gemessen mit einem Thermoelement, am nächsten liegenden Aufnahmestelle der Heizbank plaziert wurde. Die Kamera wurde dann so eingestellt, daß ihre Temperaturanzeige mit der Angabe des Thermoelements übereinstimmte.

Zu jedem einzelnen Fall wurde die Kamera auf den Ort gerichtet, an dem eine Schale mit einer Lösungsprobe abgekühlt werden sollte. Die Schale mit der Probe wurde dann zunächst für 2 min auf die Kofler-Bank gesetzt. Gleichzeitig mit dem Umsetzen der Schale von der Heizbank in das Aufnahmefeld der Kamera wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Sobald

die Kamera eine Temperatur der Schale von 110°C anzeigte, wurde die Stoppuhr angehalten und die benötigte Zeit festgehalten. Sie diente der Ermittlung der jeweiligen Abkühlgeschwindigkeit, die sich somit aus der Zeit, die die Probe zur Abkühlung über einen Temperaturbereich von etwa 100°C benötigte, ergab.

Es wurde gefunden, daß die Möglichkeiten zur Steuerung der Abkühlgeschwindigkeiten nicht wesentlich durch die konkrete Menge des jeweils zu kühlenden Materials beeinflußt wurden. Vielmehr wurde festgestellt, daß das zur Verbesserung der Leitfähigkeit zwischen Schüssel und Heizbank benutzte Silikonöl erheblichen Einfluß auf die Abkühlgeschwindigkeit hatte, wenngleich natürlich schwerere Proben langsamer abkühlten als leichte. So wurden beispielsweise die größten Abkühlgeschwindigkeiten durch Anordnen der Schüssel ohne Silikonöl auf einem Eiswürfel erreicht, die langsamsten Abkühlgeschwindigkeiten ergaben sich bei einer mit einem schweren Überzug aus Silikonöl versehenen Schale, die auf ein Stück Papier gesetzt wurde.

Fünf Polypropylen-Proben wurden hergerichtet, die

zwischen 0% N,N-bis(2-hydroxyäthyl)talgfettamin und 80% des genannten Amins enthielten, um mit ihnen den Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die sich bildenden Strukturen zu untersuchen. Ungefähr 5 mg jeder zu untersuchenden Probe wurden in einer dicht verschlossenen Schale auf der DSC-2 bei 40°C/min auf eine Endtemperatur gebracht, die 175°C für die Probe mit 20% Polypropylen, 230°C für die Probe mit 40% Polypropylen, 245°C für die Probe mit 60% Polypropylen, 265°C für die Probe mit 80% Polypropylen und 250°C für eine aus 100% Polypropylen bestehende Probe betrug.

Jede der Proben wurde auf die entsprechende Endtemperatur erhitzt und 5 min lang auf dieser gehalten, ehe sie abgekühlt wurde. Nachdem die Proben mit der gewünschten Kühlgeschwindigkeit abgekühlt waren, wurden die Proben nach der Extraktion des N,N-bis(2-hydroxyäthyl)talgfettamins mit Hilfe von Methanol anschließend analysiert. Die Ergebnisse der Untersuchung bezüglich der Größe der Zellen in den erhaltenen Verbindungen in Micron (μm) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Alle Maße wurden aus den zugehörigen Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen bestimmt.

Tabelle 1

Zusammensetzung	Abkühlgeschwindigkeit			
	5°C/min	20°C/min	40°C/min	80°C/min
0% Amin	keine (1)	keine (1)	keine (1)	keine (1)
20% Amin	0,5 (2)	0,5 (2)	keine (3)	keine (3)
40% Amin	2,5 (4)	2,0 (4)	2,0 (4)	0,7 (5)
60% Amin	4,0	3,0	2,0	1,5 (6)
80% Amin	0,5	4,0	3,0	3,0 (6)

(1) Einige unregelmäßige Löcher sind vorhanden.

(2) Nährungswert der größten Zellengröße.

(3) Die Porosität ist möglicherweise zu klein, um gemessen zu werden.

(4) Einige kleinere Zellen messen 1/10 der größeren Zellen.

(5) Zusätzliche Zellen zeigen sich zu klein zum Ausmessen.

(6) Eine Form einer nicht zellförmigen Struktur.

Eine weitere Untersuchung des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit wurde unter Benutzung von Proben mit 20% Polypropylen und 80% N,N-bis(2-hydroxyäthyl)talgfettamin auf der Kofler-Bank durchgeführt. Fünf dieser Proben wurden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ausgehend von einer Schmelztemperatur von 210°C abgekühlt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt; die Abmessungen der Zellen sind wieder in Mikron angegeben, zur Feststellung der Daten diente die gleichen Methode wie für Tabelle 1.

Tabelle 2

Zusammensetzung	Abkühlgeschwindigkeit			
	200°C/min	870°C/min	1350°C/min	1700°C/min
80% Amin	0,5-3	0,5-1,5	1,5-2,5	keine Zellen

Aus den Tabellen 1 und 2 wird ersichtlich, daß mit Anwachsen der Abkühlgeschwindigkeit die Größe der Zellen in dem erhaltenen Material im allgemeinen abnimmt. Weiter wird ersichtlich, daß bezogen auf das Polymer/Flüssigkeits-System, welches aus 20% Polypropylen und 80% N,N-bis(2-hydroxyäthyl)talgfettamin besteht, bei einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen etwa 1350°C/min und 1700°C/min im Endprodukt ein Übergang von einer deutlich zellförmigen zu einer nicht zellförmigen bzw. keine Zellen enthaltenden Struktur

stattfindet. Ein derartiger Übergang in der entstehenden Struktur stimmt mit der Tatsache überein, daß das Polymer sich im wesentlichen verfestigt, nachdem die Flüssig-Flüssigphasen-Trennung eingeleitet wurde, jedoch ehe die Bildung einer Vielzahl von Flüssigkeitströpfchen stattfinden konnte; dies wurde im vorhergehenden eingehend erläutert.

Zusätzlich fünf Proben einer 40% Polypropylen und 60% N,N-bis(2-hydroxyäthyl)talgfettamin enthaltenden Lösung wurden hergestellt und bei Geschwindigkeiten

von 690°C/min bis über 7000°C/min aus einer Schmelztemperatur von 235°C in Übereinstimmung mit der im vorhergehenden beschriebenen Verfahrensweise abgekühlt. Es wurde festgestellt, daß für ein solches Verhältnis von Polypropylen und dem genannten Amin der Übergang von der zellförmigen Struktur zur nicht zellförmigen Struktur bei etwa 2000°C/min liegt.

Schließlich wurden drei weitere Proben einer 20% Polypropylen und 80% N,N-bis(2-hydroxyäthyl)talgfettamin enthaltenen Lösung hergestellt und bei Geschwindigkeiten von 20°C, 1900°C und 6500°C/min abgekühlt, um die Auswirkung der unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten auf die Kristallinität der entstehenden Strukturen zu untersuchen. Aus den DSC-2-Daten für diese Proben ergab sich, daß der Kristallinitätsgrad in den drei Proben weitgehend gleich war. Veränderungen in der Abkühlgeschwindigkeit scheinen demnach keinen nennenswerten Einfluß auf den Grad der Kristallinität der entstehenden Strukturen zu haben. Es wurde jedoch festgestellt, daß bei wesentlicher Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit die entstehenden Kristalle wie erwartet unvollständiger ausgebildet waren.

Entfernung der Flüssigkeit

Nachdem die homogene Lösung aus Polymer und Flüssigkeit in entsprechender Weise abgekühlt wurde, um eine angemessene Verarbeitungsfestigkeit aufweisendes Material zu erzeugen, kann das mikroporöse Produkt anschließend geformt werden, indem die Flüssigkeit etwa, durch Extrahieren mit einem geeigneten Lösungsmittel für die Flüssigkeit, das jedoch für das verwendete Polymer kein Lösungsmittel sein darf, entfernt wird. Die relative Mischbarkeit mit der Löslichkeit der Flüssigkeit in dem verwendeten Lösungsmittel hat Einfluß auf den Wirkungsgrad in bezug auf die für die Extraktion benötigte Zeit. Zur Abkürzung der Extraktionszeit kann auch – falls gewünscht – der Extraktions- oder Auslaugungsvorgang bei erhöhter Temperatur, jedoch unterhalb des Erweichungspunktes des Polymers, durchgeführt werden. Illustrierende Beispiele für brauchbare Lösungsmittel schließen Isopropanol, Methyläthylketone, Tetrahydrofuran, Äthanol und Heptan ein.

Die jeweils benötigte Zeit ist unterschiedlich, abhängig von der beteiligten Flüssigkeit, der benutzten Temperatur und dem geforderten Extraktionsgrad. D. h. es kann in manchen Fällen unnötig sein, die in dem System verwendete Flüssigkeit zu 100% zu extrahieren, da kleinere Mengen unschädlich sein können, wobei die Menge, die geduldet werden kann, vom jeweiligen vorgesehenen Verwendungszweck abhängt. Die benötigte Zeit kann entsprechend in einem Bereich von weniger als einigen Minuten bis zu mehr als 24 Stunden liegen, abhängig von vielen Faktoren, eingeschlossen die Dicke des jeweiligen Materials.

Die Entfernung der Flüssigkeit kann auch durch andere, bekannte Techniken erfolgen. Verdeutlichende Beispiele hierfür schließen Verdampfung, Sublimieren und Verdrängung ein.

Es ist zusätzlich darauf hinzuweisen, daß bei Benutzung konventioneller Flüssigkeitsextraktionstechniken die zellförmigen mikroporösen Polymerstrukturen der vorliegenden Erfindung ein Flüssigkeitsabgabeverhalten zeigen können, welches sich Null annähert, d. h. die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsabgabe kann, gegebenenfalls nach einer Anfangsphase mit einer hohen Abgabegeschwindigkeit, praktisch konstant werden. In anderen Worten kann die Geschwindigkeit der Flüssig-

keitsabgabe unabhängig sein von der Flüssigkeitsmenge, die bereits entzogen wurde; so kann beispielsweise die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit entzogen wird, nachdem 3/4 der Flüssigkeit aus der Struktur entfernt wurden, angenähert dieselbe sein, als wenn die Struktur halb mit Flüssigkeit gefüllt wäre. Ein Beispiel eines Systems mit einer praktisch konstanten Abgabegeschwindigkeit ist die Extraktion von N,N-bis(2-hydroxyäthyl)talgfettamin aus Polypropylen mit Isopropanol als Extraktionsmittel. In manchen Fällen kann sich gegebenenfalls zu Beginn eine Anlaufperiode zeigen, ehe die Abgabegeschwindigkeit identifizierbar wird. Wenn der Entzug der Flüssigkeit durch Verdampfung stattfindet, tendiert die Abgabegeschwindigkeit dazu, erster Ordnung zu sein.

Charakterisierung der Zellstruktur der mikroporösen Polymeren

Wenn das Abkühlen der Polymer/Flüssigkeit-Lösung so vor sich geht, daß sich die Mehrzahl der Flüssigkeitströpfchen auf eine Weise bildet, wie weiter oben dargelegt wurde, und die Flüssigkeit aus ihnen entfernt ist, bildet das erhaltene mikroporöse Produkt eine relativ homogene Zellstruktur, die im Mikrobereich eine Reihe von im wesentlichen kugelförmigen, geschlossenen Mikrozellen enthält, die im wesentlichen gleichmäßig über die ganze Struktur verteilt sind. Nebeneinanderliegende Zellen sind über kleinere Poren oder Durchgänge miteinander verbunden. Diese Grundstruktur ist aus den Mikrofotografien der Fig. 4 und 5 ersichtlich. Es ist dabei zu beachten, daß die einzelnen Zellen in der Tat geschlossen sind, auf den Mikrofotografien jedoch offen erscheinen infolge des Bruchs, der bei der Probenvorbereitung für die Aufnahme von Mikrofotografien nicht zu umgehen ist. Im Makrobereich scheint, zumindest was die kristallinen Polymere betrifft, die Struktur Ebenen aufzuweisen, die den Bruchebenen entlang den Ecken des Kristallwachstums gleichen (s. Fig. 2), und sie hat, wie aus Fig. 3 zu entnehmen ist, ein korallenartiges Aussehen. Die Zellmikrostruktur weist ferner Analogien zu Zeolith-Strukturen auf, die definierte »Kammer«- und »Pforten«-Regionen aufweisen. Die Zellen entsprechen den größeren Kammerbereichen der Zeolithstrukturen, während die Poren den Pfortenregionen entsprechen.

Im allgemeinen kann bei der Zellstruktur der mittlere Durchmesser der Zellen von 1/2 bis 100 µm variieren, wobei 1/2 bis 50 µm der bevorzugte Bereich ist, während der mittlere Durchmesser der Poren oder verbindenden Durchgänge im allgemeinen um eine Größenordnung kleiner zu sein scheint. So ist z. B., wenn der Zelldurchmesser einer mikroporösen Polymerstruktur gemäß der vorliegenden Erfindung 1 µm ist, der mittlere Durchmesser der Poren oder verbindenden Durchgänge 0,1 µm. Wie bereits weiter oben beschrieben, hängt der Zelldurchmesser und auch der Durchmesser der Poren oder Durchgänge von der Besonderheit des jeweiligen Polymer/Flüssigkeitssystems, der Abkühlungsgeschwindigkeit und der relativen Anteile von Polymer und Flüssigkeit ab. Es ist jedoch hinsichtlich des Verhältnisses von Zelle zu Pore ein breiter Bereich möglich, beispielsweise von 2:1 bis 200:1, vorzugsweise von 5:1 bis 40:1.

Wie auf den verschiedenen Figuren zu sehen ist, kann es vorkommen, daß einige der als Beispiel gegebenen mikroporösen zellenförmigen Polymerprodukte nicht die einheitliche mikrozelluläre Struktur aufweisen, die hier beschrieben wurde. Es muß indes berücksichtigt

werden, daß diese Struktur manchmal durch zusätzliche Veränderungen verdeckt sein kann, die auf die Verwendung einer besonderen Flüssigkeit oder eines besonderen Polymeren oder auf die speziellen Gewichtsverhältnisse zurückzuführen ist. Dieser Maskierungseffekt kann stellenweise oder überall gegeben sein und von der Bildung kleiner Polymerpartikelchen, die an den Wänden der Zellen hängen, bis zur Bildung größerer blättchenartiger Polymerstrukturen gehen, die auf den Mikrofotografien die Tendenz aufweisen, die Grundstruktur völlig zu verdecken. So hängen, wie aus den Fig. 21 und 25 zu ersehen ist, kleine Polymerkügelchen an den Zellhohlräumen der Struktur. Diese zusätzliche Bildung ist verständlich, wenn man an die oben beschriebene Art und Weise der Kernbildung und des Wachstums denkt. So ist in Systemen mit extrem hohem Lösungsmittel- oder Flüssigkeitsgehalt die maximale Hohlräumgröße meistens verhältnismäßig groß. Das bedeutet außerdem, daß die Zeit, die benötigt wird, bis der Hohlraum oder das Tröpfchen seine maximale Größe erreicht, ebenfalls zunimmt. Während dieser Zeit besteht die Möglichkeit, daß sich in der Nähe zusätzliche Kerne bilden. Zwei oder mehr Kerne können dann in Kontakt miteinander treten, bevor einer derselben seine maximale Größe erreicht hat. In solchen Fällen hat die resultierende Zellstruktur eine geringere Unversehrtheit und eine etwas geringere Regelmäßigkeit als die Grundstrukturen, die weiter oben beschrieben wurden. Darüber hinaus können, sogar nachdem die Flüssigkeitströpfchen ihre maximale Größe erreicht haben, in Abhängigkeit von dem betreffenden System das Lösungsmittel oder die flüssige Phase immer noch etwas von dem restlichen Polymeren enthalten oder auch umgekehrt. In solchen Fällen kann, wenn das System sich weiter abkühlt, nachträglich eine zusätzliche Phasentrennung auftreten. Wenn sich das restliche Polymere einfach aus der Lösung trennt, können sich Polymerkügelchen einer Form bilden, wie sie in den Fig. 21 und 25 gezeigt wird. Andererseits erscheinen die Wände, wenn das Restpolymer auf die Polymerhaut wandert, flockig und unregelmäßig und bewirken auf diese Weise die blätterartige Struktur. Diese blätterartige Struktur kann z. B. lediglich teilweise die Grundstruktur maskieren, wie es in den Abbildungen 28 und 29 zu sehen ist, sie kann aber auch vollständig die Struktur maskieren, wie es in Fig. 6 zu sehen ist.

Die blätterartige Struktur tritt auch häufiger auf bei bestimmten Polymeren. So bewirken die mikroporösen Polyäthylenstrukturen niedriger Dichte, möglicherweise wegen der Löslichkeit oder ähnlichem des Polyäthylens in dem besonderen verwendeten Lösungsmitteln im allgemeinen diese Art von Strukturen. Das kann an Fig. 4 beobachtet werden. Wenn das Niveau der verwendeten Flüssigkeit extrem hoch ist, können ferner diese Strukturen bei Polymeren wie Polypropylen auftreten, die sonst eigentlich die Grundstruktur aufweisen. Dies kann leicht durch Gegenüberstellung der Blättchentypen-Struktur des mikroporösen Produkts gemäß Fig. 6 mit der Grundstruktur gemäß Fig. 8 festgestellt werden, in der der Polymergehalt 40 Gew.-% beträgt, gegenüber 10% Polypropylen in der Struktur, die in Fig. 6 dargestellt wird.

Für die meisten Anwendungsgebiete wird vorzugsweise ein System verwendet, bei dem sich die Grundzellstruktur bildet. Die relative Homogenität und Regelmäßigkeit dieser Struktur sichert voraussagbare Ergebnisse, wie sie zum Beispiel beim Einsatz für Filtrationszwecke erforderlich sind. Die Blättchentypen-

Struktur hingegen ist mehr dort erwünscht, wo relativ große Oberflächenstrukturen erforderlich sind, so z. B. bei Ionenaustausch- oder verschiedenen Absorptionszwecken.

Wie ebenfalls beobachtet werden kann, besitzen einige der Strukturen schmale Löcher oder Öffnungen in den Wänden der Zellen. Dieses Phänomen ist verständlich, wenn man sich die Art und Weise der Kernbildung und des Wachstums vergegenwärtigt. So ist z. B. in einem Bereich des Systems, in dem bereits einige räumlich benachbarte Flüssigkeitströpfchen ihre Maximalgröße erreicht haben, jedes Tröpfchen von einer polymerreichen Haut umschlossen. Indessen kann in einigen Fällen etwas Lösungsmittel zwischen den umschlossenen Tröpfchen festgehalten werden und seine Wanderung zu den größeren Tröpfchen wegen der Undurchdringbarkeit der Häutchen nicht fortsetzen. Demgemäß kann sich in solchen Fällen ein Flüssigkeitskeim bilden und wachsen, der zu einem kleinen Hohlraum führt, der benachbart zu den größeren Tröpfchen eingebettet liegt. Nach Extraktion der Flüssigkeit erscheinen die kleineren Tröpfchen als kleine Löcher oder Öffnungen. Das kann an den mikroporösen Strukturen beobachtet werden, die in den Fig. 11-12 und 20 dargestellt sind.

Weitere interessante charakteristische Züge der Zellstruktur gemäß der vorliegenden Erfindung beziehen sich auf das Ausmaß der Oberfläche solcher Strukturen. Der theoretische Flächeninhalt der Oberfläche der mikroporösen Zellstruktur, die aus verbundenen kugelförmigen Hohlräumen mit einem Durchmesser von etwa 5 Mikron besteht, ist etwa 2 bis 4 m²/g. Es wurde gefunden, daß mikroporöse Polymere, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt worden sind, nicht auf die theoretische Grenze des Flächeninhalts der Oberfläche beschränkt werden müssen. Die Bestimmung des Flächeninhalts der Oberfläche durch die B.E.T.-Methode, beschrieben von Brunauer, S., Emmet, P.H. und Teller, E. in »The Adsorption of Gases in Multimolecular Layers« in J. Am. Chem. Soc., 60, 309-16 (1938), hat Flächeninhalte der Oberflächen ergeben, die weit über dem theoretischen Modell liegen, das nicht in Beziehung zu den Leerräumen steht, wie in Tabelle III für mikroporöse Polymere gezeigt wird, die aus Polypropylen und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)talgfett-amin gewonnen sind.

Tabelle III

% Leerräume	Spezifische Oberfläche m ² /g
89.7	96.2
72.7	95.5
60.1	98.0
50.5	99.8
28.9	88.5

Die Oberfläche kann durch sorgfältiges Tempern der mikroporösen Polymere reduziert werden, ohne daß dabei die Grundstruktur angegriffen wird. Mikroporöses Polypropylen, hergestellt mit 75% Leerraumvolumen unter der Verwendung von N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)talgfett-amin als der flüssigen Komponente, wurde extrahiert und bei einer Temperatur getrocknet, die Raumtemperatur nicht überschritt, und anschließend erwärmt, um die Oberfläche zu verändern. Die an-

fängliche Oberfläche betrug 96,9 m²/g. Nach elf 40minütigen Erwärmungsperioden bei 62° C fiel die Oberfläche auf 66 m²/g ab. Weiteres Erwärmen auf 60° C für zusätzliche 66 Stunden setzte die Oberfläche auf 51,4 m²/g herab. Die Behandlung einer anderen Probe bei 90° C während 52 Stunden setzte die Oberfläche von 96,9 auf 33,7 m²/g herab. Die mikroporöse Struktur wurde kaum verändert, wie sich durch elektronenrastermikroskopische Untersuchungen zeigt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

Behandlung	Oberfläche (m ² /g)	% Veränderung
Keine	96,9	—
Elfmal 40 Min. bei 62° C	66,0	32
Mehr als 66 Stunden bei 60° C	51,4	47
52 Stunden bei 90° C	33,7	65

Offensichtlich ist das außergewöhnliche der Zellstrukturen der vorliegenden Erfindung zu suchen in dem Vorhandensein von sowohl selbständigen, im wesentlichen kugelförmigen ungeschlossenen Mikrozellen, die gleichförmig über die Struktur verteilt sind, als auch von selbständigen Poren, die besagte Zellen miteinander verbinden, wobei die Poren einen kleineren Durchmesser aufweisen als die Zellen. Darüber hinaus weisen die Zellen und die verbindenden Poren im wesentlichen keine räumliche Orientierung auf und können somit als isotropisch bezeichnet werden. Somit liegt keine bevorzugte Richtung vor, z. B. für den Fluß einer Flüssigkeit durch die Struktur. Damit hebt sich die Erfindung in besonderer Weise von Materialien gemäß dem Stand der Technik ab, die keine derartige Zellstruktur besitzen. Viele bekannte Systeme besitzen eine nicht klassifizierbare Struktur, der jegliche definierbare strukturelle Konfiguration fehlt. Es ist deshalb besonders überraschend, daß eine mikroporöse Struktur herstellbar ist, die einen solchen Grad an Gleichförmigkeit besitzt, wodurch sie besonders geeignet für viele Anwendungszwecke wird, bei denen ein Material von hoher Gleichförmigkeit benötigt wird.

Die Zellstruktur kann definiert werden durch das Verhältnis des mittleren Durchmessers der Zellen (μ_c) zum Durchmesser der Poren (μ_p). So kann das Verhältnis C/P , wie weiter oben erörtert, von 2 bis 200 variieren, vorzugsweise von 5 bis 100, insbesondere von etwa 5 bis 40. Solche C/P -Verhältnisse unterscheiden die Zellstrukturen gemäß der vorliegenden Erfindung von allen mikroporösen polymeren Produkten des Standes der Technik. Da es keine bekannten synthetischen thermoplastischen polymeren Strukturen gibt, die selbständige Zellen und Poren besitzen, ist davon auszugehen, daß all die Materialien des Standes der Technik ein Zell/Poren-Verhältnis von 1 besitzen.

Ein anderes Mittel, die Zellstruktur der Erfindung zu charakterisieren, ist der sogenannte Schärfefaktor S . Der S -Faktor wird durch Analyse einer Quecksilber-Intrusionskurve für die gegebene Struktur bestimmt. Alle Quecksilber-Intrusionsdaten, die in dieser Anmeldung besprochen werden, wurden mit Hilfe eines Mikromeritics Mercury Penetration Porosimeters,

Modell 410 series bestimmt. Der S -Wert ist definiert als das Verhältnis des Drucks, bei dem 85% des Quecksilbers eingedrungen ist, zu dem Druck, bei dem 15% des Quecksilbers eingedrungen ist. Dieses Verhältnis ist ein direktes Maß für die Variation des Porendurchmessers über die im Innern gelegenen 70% der Poren für irgendein gegebenes Probestück, da der Porendurchmesser gleich ist 176,8, geteilt durch den Druck, ausgedrückt in p.s.i.

Der S -Wert ist dann ein Verhältnis des Durchmessers der Poren, bei dem 15% des Quecksilbers eingedrungen ist, zum Durchmesser der Poren, bei dem 85% des Quecksilbers eingedrungen ist. Der Bereich von 1 bis 15% und 85 bis 100% der Quecksilber-Intrusion wird bei der Bestimmung des S -Faktors vernachlässigt. Der Bereich von 0 bis 15% wird deshalb vernachlässigt, weil das Eindringen innerhalb dieses Bereichs auf Risse oder Brüche zurückgeführt werden kann, die in das Material hereingebracht worden sind infolge von Brüchen, die beim Gefrieren auftreten können, dem das Material vor dem Durchführen des Quecksilberintrusionstest unterworfen wurde. Der Bereich von 85 bis 100% wird auch deshalb vernachlässigt, weil die Werte, die in einem solchen Bereich erhalten werden, eher auf das Zusammendrücken der Probe als auf das tatsächliche Eindringen des Quecksilbers in die Poren zurückzuführen sind.

Charakteristisch für den engen Bereich von Porengrößen, die Strukturen gemäß der vorliegenden Erfindung aufweisen, sind S -Werte im Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise von 2 bis 20, insbesondere von 2 bis 10.

Die mittlere Größe der Zellen der Struktur variiert von 0,5 bis 100 μ m, vorzugsweise von 1 bis 30 μ m, insbesondere von 1 bis 2 μ m. Wie bereits erwähnt, kann die Zellengröße in Abhängigkeit von dem speziellen Kunststoff und der verwendeten verträglichen Flüssigkeit, dem Verhältnis von Polymer zu Flüssigkeit und der Abkühlgeschwindigkeit, mit der bei der Bildung der besonderen mikroporösen Polymeren gearbeitet wird, variieren. Die gleichen Variablen haben ebenfalls einen Einfluß auf die mittlere Größe der Poren in der erhaltenen Struktur, die im allgemeinen zwischen 0,05 und etwa 10 μ m, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 μ m, insbesondere aber zwischen 0,1 bis 1 μ m, variieren können. Alle Angaben bezüglich der Größe einer Zelle und/oder Pore beziehen sich im Rahmen dieser Erfindung auf den mittleren Durchmesser einer solchen Zelle oder Pore, ausgedrückt in Mikron, falls nicht anders angegeben.

Durch Bestimmung der erwähnten Faktoren, nämlich Zellgröße, Porengröße und S für die zellförmigen mikroporösen Polymeren der vorliegenden Erfindung können die zellförmigen mikroporösen Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung genau definiert werden. Ein besonders nützliches Mittel zur Definition der Polymeren ist der Logarithmus des Verhältnisses Zelle zu Pore ($\log C/P$) und der Logarithmus des Verhältnisses der Schärfefunktion S zur Zellgröße ($\log S/C$). Dementsprechend haben die zellförmigen mikroporösen Polymeren der vorliegenden Erfindung einen $\log C/P$ von 0,2 bis 2,4 und einen $\log S/C$ von -1,4 bis 1,0; vorzugsweise haben die Polymeren einen $\log C/P$ von 0,6 bis 2,2 und einen $\log S/C$ von -0,6 bis 0,4.

Nichtzellförmige Strukturen

Die nichtzellförmige Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung, die daher rührt, daß man die homogene Lösung mit einer solchen Geschwindigkeit abkühlt, daß

das Polymer im wesentlichen fest wird, bevor sich die meisten Flüssigkeitströpfchen bilden können, kann vor allem im Hinblick auf die enge Porengrößenverteilung des Materials in Verbindung mit der gegebenen Porengröße und der räumlichen Gleichförmigkeit der Struktur gekennzeichnet werden.

Insbesondere können die nichtzellförmigen mikroporösen Polymere durch eine Schärfefunktion charakterisiert werden, die weiter oben in bezug auf die Zellstruktur beschrieben wurde. Die S-Werte, welche die nichtzellförmigen Strukturen aufweisen, variieren von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 10, insbesondere von 6 bis 9. Wenn die Porengröße des Materials allerdings im Bereich von 0,2 bis 5 μm liegt, variiert der S-Wert von 2 bis 10, vorzugsweise von 5 bis 10. Solche S-Werte für olefinische Polymere und Oxydationspolymere, die eine Mikroporosität von einer solchen Größe aufweisen, sind bis jetzt unbekannt gewesen, mit Ausnahme von Fällen hochorientierter dünner Filme, die durch Verstrecktechniken hergestellt wurden. Wie bereits oben erwähnt, sind die porösen Polymere der Erfindung im wesentlichen isotrop. Deshalb zeigt ein Schnitt der Polymeren, der durch jede beliebige Raumebene gelegt werden kann, im wesentlichen die gleichen strukturellen Züge.

Die Porengrößen der nichtzellförmigen Strukturen gemäß der vorliegenden Erfindung liegen gewöhnlich im Bereich von etwa 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise von 0,1 bis 5 μm , insbesondere von 0,2 bis 1 μm .

Offensichtlich ist es ein überraschender Effekt der vorliegenden Erfindung, daß sie gestattet, isotropische mikroporöse Strukturen aus olefinischen Polymeren und Oxydationspolymeren herzustellen, wobei diese Strukturen Porositäten im Bereich von 0,2 bis 5 μm und einem Schärfewert von 1 bis 10 aufweisen. Es ist besonders überraschend, daß diese Strukturen nicht nur in Form von dünnen Filmen, sondern auch in Form von Blöcken und komplizierteren Formkörpern hergestellt werden können.

Wenn man einen Film oder einen Block beispielsweise durch Gießen auf ein Substrat z. B. auf eine Metallplatte herstellt, weist die Oberfläche der erfindungsgemäßen mikroporösen Polymerstruktur, die in Kontakt mit der Platte steht, eine Oberflächenhaut auf, die nicht zellförmig ist. Die andere Oberfläche hingegen ist in typischer Weise vorwiegend offen. Die Dicke der Haut variiert etwas, sowohl in Abhängigkeit von dem besonderen eingesetzten System als auch von den besonderen Verfahrensparametern, die angewendet werden. Meistens ist die Dicke der Haut annähernd gleich der Dicke einer einzelnen Zellwand. In Abhängigkeit von den besonderen Bedingungen sind Häute möglich, die vollständig undurchlässig gegenüber Flüssigkeiten sind, bis zu solchen, die einen gewissen Grad von Flüssigkeitsdurchlässigkeit aufweisen.

Wenn lediglich eine Zellstruktur für die nachfolgende Anwendung erwünscht ist, kann die Oberflächenhaut mittels irgendeiner von mehreren Techniken entfernt werden. So kann z. B. die Haut mittels einer oder mehrerer mechanischer Maßnahmen entfernt werden, wie z. B. durch Abrieb. Durchstoßen der Haut mit Nadeln oder Zerbrechen der Haut durch Überleiten des Films oder einer sonstigen Struktur über Rollen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Andererseits kann man die Haut auch mittels eines Mikrotoms entfernen.

Die Haut kann auch durch chemische Mittel entfernt werden, z. B. durch einen kurzen Kontakt mit einem ge-

eigneten Lösungsmittel für das Polymer.

Wenn z. B. eine Lösung von Polypropylen in N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-talgfett-amin kontinuierlich als ein dünner Film auf ein endloses Förderband aus rostfreiem Stahl gegossen wird, bewirkt das Aufbringen einer kleinen Menge einer lösenden Flüssigkeit auf das Band unmittelbar vor der Zone, wo die Lösung aufgebracht wird, ein Entfernen der Oberfläche, die sich an der Lösung Stahl Berührungsfläche gebildet hat. Brauchbare Flüssigkeiten sind Substanzen wie isoparafinische Kohlenwasserstoffe, Decan, Decalin, Xylol und Gemische wie Xylol/Isopropanol und Decalin/Isopropanol.

Indessen ist die Gegenwart der Haut für einige Endanwendungen nicht nur kein Nachteil, sondern ein notwendiges Erfordernis. So werden bekanntlich bei Ultrafiltrationen und sonstigen Anwendungen, bei denen Membranen zum Einsatz gelangen, dünne Flüssigkeitsundurchlässige Filme verwendet. Demgemäß hat bei solchen Verwendungen der mikroporöse Teil der Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung eine besondere Brauchbarkeit als Träger für die Oberflächenhaut, die bei solchen Anwendungen als Membran funktioniert. Strukturen, die vollständig zellförmig sind, können ebenfalls direkt mittels verschiedener Techniken hergestellt werden, so kann z. B. das Polymer Flüssigkeitssystem in Luft oder ein flüssiges Medium, z. B. Hexan, extrudiert werden.

Die mikroporösen Polymerstrukturen der Erfindung haben, wie bereits oben erörtert, Zellen- und Porendurchmesser mit einer extrem engen Größenverteilung, die ein Zeichen für die einzigartige Struktur und ihre Homogenität sind. Die enge Größenverteilung der Porendurchmesser, bestimmt mittels Quecksilber-Intrusionsdaten, ist aus den Fig. 30 bis 33 ersichtlich. Die gleiche allgemeine Verteilung wird erhalten, gleichgültig, ob die Struktur in Form eines Films (Fig. 30 bis 32) oder eines Blockes (Fig. 33) gebildet wird. Die charakteristische Porengrößenverteilung der mikroporösen Strukturen der Erfindung stehen in ausgesprochenem Kontrast zu den wesentlich breiteren Porengrößenverteilungen von bekannten mikroporösen Polymerprodukten, die durch ältere Verfahren erhalten werden, wie sie z. B. in den US-Patenten 33 10 505 und 33 78 507 offenbart werden, die im einzelnen noch in Verbindung mit den Beispielen erläutert werden.

Für jedes der mikroporösen Polymeren, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, bestimmt die besondere Endverwendung das erforderliche Maß an Leerräumen und Porengrößen. So liegt für Vorfiltrationszwecke die Porengröße im allgemeinen bei 0,5 μm , während bei der Ultrafiltration die Porengrößen kleiner als 0,1 μm sein sollten.

Bei Einsatzzwecken, bei denen die mikroporöse Struktur als Sammelbehälter für eine anwendungsgemäß wertvolle Flüssigkeit dient, schreiben Festigkeitserwägungen den Betrag der Leerräume vor, wenn kontrolliertes Ablassen der aufgenommenen Flüssigkeit erforderlich ist. In gleicher Weise schreibt in solchen Fällen die gewünschte Geschwindigkeit für das Ablassen der Flüssigkeit die Porengröße vor; kleinere Poren bewirken im allgemeinen kleinere Geschwindigkeiten des Ablassens.

Wo die mikroporösen Strukturen verwendet werden, um ein flüssiges Polymeradditiv, wie z. B. ein Flammenschutzmittel in den festen Zustand umzuwandeln, ist im allgemeinen eine gewisse Mindestfestigkeit erforderlich; gleichfalls mit dieser Mindestfestigkeit wird auch

gewünscht, daß man so viel Flüssigkeit wie möglich verwenden kann, da das Polymer lediglich als Aufnahmegefäß oder Träger dient.

Funktionelle Wirkflüssigkeiten enthaltende mikroporöse Polymere

Das zuvor Gesagte macht deutlich, daß es im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt, mikroporöse Produkte herzustellen, die eine in ihrer Wirkung nützliche Flüssigkeit wie Polymeradditive (z. B. Flammenschutzmittel) enthalten und sich wie Feststoffe verhalten und wie solche verarbeitet werden können. Zu diesem Zweck wird das entstandene mikroporöse Polymer mit der gewünschten Wirkflüssigkeit versetzt. Dies kann beispielsweise durch bekannte Absorptionsverfahren erreicht werden, wobei die Flüssigkeitsmenge, die zunächst zur Herstellung des mikroporösen Polymers gebraucht wurde. Dabei kann jede brauchbare organische Flüssigkeit verwendet werden, sofern es sich bei dieser natürlich nicht um ein Lösungsmittel für das Polymer handelt oder sie auf andere Weise das Polymer bei der Verarbeitungstemperatur angreift oder abbaut. Die mikroporösen Erzeugnisse, die die geeignete Wirkflüssigkeit enthalten, können aus oder unter Verwendung von mikroporösen Polymeren, die entweder die zellenförmige oder die nichtzellenförmige Struktur haben, als Matrice hergestellt werden, in welche die Flüssigkeit eingebracht wird.

In ähnlicher Weise können derartige mikroporöse Produkte beispielsweise auch durch ein Austauschverfahren hergestellt werden. Bei diesem Herstellungsverfahren wird zuerst das Zwischenprodukt für das mikroporöse Polymer hergestellt. Die Flüssigkeit wird dann entweder durch die gewünschte Wirkflüssigkeit oder durch eine Verdrängerzwischenflüssigkeit verdrängt. In beiden Fällen wird die Flüssigkeit, die zur Herstellung des mikroporösen Polymerzwischenproduktes verwendet wurde, nicht durch Extraktion, sondern durch herkömmliche Druck- oder Vakuumtausch- bzw. Infusionsverfahren entfernt. Dabei kann jede Wirk- oder Verdrängerzwischenflüssigkeit verwendet werden, die auch als Extraktionsflüssigkeit zur Herstellung des mikroporösen Polymers dienen könnte, d. h. die zwar für das Polymer kein Lösungsmittel darstellt, jedoch eine gewisse Lösungs- oder Mischfähigkeit in bezug auf die zu verdrängende Flüssigkeit besitzt. Hieraus folgt, daß geringe Mengen der verdrängten Flüssigkeit oder Flüssigkeiten nach Durchführung des Austauschverfahrens zurückbleiben können. Die Anforderungen an das Endprodukt, die sich aus dem Verwendungszweck ergeben, bestimmen die Höhe des erforderlichen Austauschgrades. So können Restmengen von ca. 1 bis 10 Gewichtsprozent in einigen Fällen zulässig sein. Falls gewünscht, ist es jedoch auch möglich, durch mehrstufige Austauschverfahren und/oder durch die Verwendung von Flüssigkeiten, die durch Verdampfung restlos entfernt werden können, im wesentlichen die gesamte Flüssigkeit bzw. alle Flüssigkeiten restlos zu entfernen; auf diese Weise läßt sich ein Anteil von weniger als ca. 0,03 Gewichtsprozent Restflüssigkeit erreichen. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet wird es im allgemeinen wünschenswert sein, eine Austauschflüssigkeit mit einem Siedepunkt zu verwenden, der von dem der zu verdrängenden Flüssigkeit genügend weit entfernt liegt, um eine anschließende Aufbereitung und Wiederverwendung derselben zu ermöglichen. Aus diesem Grund kann es vorteilhaft sein, eine Austauschzwischenflüssigkeit zu verwenden.

Wie aus den oben aufgeführten Beispielen für zweckmäßige Polymer-Flüssigkeits-Systeme ebenfalls ersichtlich, ermöglicht eine weitere Methode zur Herstellung einer polymer funktionellen Wirkflüssigkeit die Verwendung des mikroporösen Polymerzwischenproduktes ohne weitere Verarbeitung, da zahlreiche Wirkflüssigkeiten gefunden wurden, die sich aufgrund ihrer Verträglichkeit mit dem jeweiligen Polymer zur Herstellung des festen mikroporösen Polymerzwischenproduktes eignen. Auf diese Weise können Zwischenprodukte, die sich wie feste Stoffe verhalten, unter Verwendung von Flüssigkeiten direkt hergestellt werden, die sich als Schmiermittel, oberflächenaktive Stoffe, Gleitmittel, Mottenbekämpfungsmittel, Pestizide, Weichmacher, 15 Arzneimittel, Treibstoffzusätze, Poliermittel, Stabilisatoren, Insekten- und Tiervertreibungsmittel, Duftspender, Flammenschutzmittel, Antioxydationsmittel, Geruchsvernichtungsmittel, Antibeschlagmittel, Parfums u. dgl. eignen. Mit einem Polyäthylen niedriger Dichte beispielsweise kann ein brauchbares Zwischenprodukt, das ein Schmiermittel oder einen Weichmacher enthält, hergestellt werden, indem entweder ein aliphatischer oder aromatischer Ester mit acht oder mehr Kohlenstoffatomen oder ein nicht aromatischer Kohlenwasserstoff mit neun oder mehr Kohlenstoffatomen verwendet 20 wird. Brauchbare Erzeugnisse, die ein oberflächenaktives und/oder ein Benetzungsmittel enthalten, können aus einem Polyäthylen niedriger Dichte hergestellt werden, indem ein polyäthoxyliertes aliphatisches Amin, welches acht oder mehr Kohlenstoffatome hat, oder ein 25 nichtionisches oberflächenaktives Mittel verwendet wird. Aus Polypropylen kann ein oberflächenaktives Mittel enthaltendes Zwischenprodukt hergestellt werden, indem diäthoxylierte aliphatische Amine, die 30 acht oder mehr Kohlenstoffatome haben, verwendet werden. Polypropylenzwischenprodukte, die Gleitmittel enthalten, können unter Verwendung eines Phenylmethylpolysiloxans hergestellt werden, während Gleitmittelzwischenprodukte aus Polyäthylen mit niedriger Dichte durch die Verwendung eines aliphatischen 35 Amins, welches zwölf bis zweiundzwanzig Kohlenstoffatome besitzt, hergestellt werden können. Treibstoffzusatzzwischenprodukte aus Polyäthylen mit niedriger Dichte können unter Verwendung eines aliphatischen Amins, welches acht oder mehr Kohlenstoffatome 40 besitzt, oder eines aliphatischen Dimethyltertiärenamins, welches zwölf oder mehr Kohlenstoffatome hat, hergestellt werden. Die tertiären Amine können auch sehr nützliche Zwischenprodukte für Zusätze mit 45 Methylpentenpolymeren darstellen. Zwischenprodukte aus Polyäthylen mit hoher und niedriger Dichte, die einen Stabilisator enthalten, können durch die Verwendung eines Alkylarylphosphits hergestellt werden.

Zwischenprodukte aus Polyäthylen niedriger Dichte mit einem Antibeschlagmittel können durch Verwendung des Glycerinmono- oder diesters einer langkettigen Fettsäure, die mindestens zehn Kohlenstoffatome hat, hergestellt werden. Zwischenprodukte mit Flamm- 50 schutzmitteln können aus Polyäthylen mit hoher und niedriger Dichte, Polypropylen und einer Mischung aus Polyphenylenoxid und Polystyrol unter Verwendung eines polyhalogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffs, der mindestens vier Halogenatome je Molekül besitzt, hergestellt werden. Die geeigneten Stoffe sollten bei der Phasentrennungs-Temperatur natürlich flüssig sein, wie bereits beschrieben. Andere Systeme, die ebenfalls als geeignet gefunden wurden, werden im Zusammenhang mit den später aufgeführten Beispielen

näher erläutert.

Weiterhin können in Anwendung der vorliegenden Erfindung für Polypropylen und Polyäthylen hoher und niedriger Dichte gewisse Keton-Gruppen benutzt werden, die sich als besonders geeignet als Tierbekämpfungsmittel erwiesen haben. Solche Ketone können gesättigte aromatische Ketone, die sieben bis neunzehn Kohlenstoffatome haben, ungesättigte aliphatische Ketone, die sieben bis dreizehn Kohlenstoffatome haben, 4-t-Amylcyclohexanon und 4-t-Butylcyclohexanon einschließen.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung noch eingehender beschreiben.

Wenn nicht anders angegeben, sind alle Teilmengen- und Prozentangaben gewichtsbezogen.

Vorbereitungsverfahren

Die porösen Polymerzwischenprodukte und die mikroporösen Polymere, die in den nachfolgend aufgeführten Beispielen beschrieben sind, wurden nach dem folgenden Verfahren hergestellt:

A. Poröse Polymerzwischenprodukte

Die porösen Polymerzwischenprodukte wurden hergestellt, indem ein Polymer und eine mit diesem verträgliche Flüssigkeit miteinander vermischt wurden, das Gemisch bis auf eine Temperatur erhitzt wurde, die im allgemeinen nahe oder oberhalb des Erweichungspunktes des Kunststoffes lag, so daß eine homogene Lösung entstand, und die Lösung dann gekühlt wurde, ohne diese irgendwelchen Misch- oder anderen Scherkräften zu unterwerfen, um auf diese Weise eine makroskopisch feste homogene Masse zu erzeugen. Wenn feste Blöcke des Zwischenproduktes hergestellt werden sollten, wurde die homogene Lösung in eine geeignete Form gegossen, die im allgemeinen aus Metall oder Glas bestand, und wurde dann, wenn nichts anderes angegeben ist, bei Raumtemperatur abgekühlt. Die Abkühlgeschwindigkeit bei Raumtemperaturbedingungen hing natürlich von der Probendicke und -zusammensetzung ab, lag aber im allgemeinen in der Größenordnung von ca. 10°C bis ca. 20°/min. Die Gußform war im allgemeinen zylindrisch mit einem Durchmesser von ca. 19 bis ca. 63,5 mm und die Lösung wurde im allgemeinen bis zu einer Höhe von ca. 6,4 bis ca. 50,8 mm in die Form eingefüllt. Zur Herstellung von Zwischenprodukten in Filmform wurde die homogene Lösung auf eine geeignete Metallplatte gegossen, deren Temperatur so eingestellt wurde, daß sich die Lösung zu einem dünnen Film ausbreiten konnte. Die Metallplatte wurde dann in Kontakt mit einem Trockeneisbad gebracht, um den Film schnell unterhalb seines Schmelzpunktes abzukühlen.

B. Poröse Polymere

Das mikroporöse Polymer wurde hergestellt, indem die mit dem Polymer verträgliche Flüssigkeit, die zur Herstellung des porösen Polymerzwischenproduktes benutzt worden war, extrahiert wurde, und zwar im allgemeinen durch wiederholtes Waschen des Zwischenproduktes in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Isopropanol oder Methyläthylketon, und dann die feste mikroporöse Masse getrocknet wurde.

Beispiele

Die folgenden Beispiele und Tabellen beschreiben einige der verschiedenen Kombinationen von Polymeren und den mit ihnen verträglichen Flüssigkeiten, die zur Herstellung poröser Polymerzwischenprodukte gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind, welche sich von den bereits bekannten mikroporösen Produkten unterscheiden. Von allen beispielshalber aufgeführten Kombinationen wurden feste Blöcke und, sofern dies in der Tabelle vermerkt ist, auch dünne Filme des Zwischenproduktes unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens hergestellt. Wie in den folgenden Tabellen angegeben, wurden viele der Zwischenproduktzusammensetzungen zur Herstellung der mikroporösen Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet, indem ein geeignetes Lösungsmittel zum Extrahieren der mit dem Polymer verträglichen Flüssigkeit aus dem Zwischenprodukt benutzt wurde und anschließend dieses Lösungsmittel durch Ausdampfen entfernt wurde.

Viele der mit den Polymeren verträglichen Flüssigkeiten, die in den folgenden Beispielen beschrieben sind, sind, wie in den Tabellen angegeben, funktionelle Wirkflüssigkeiten, die nicht nur als mit den Polymeren verträgliche Flüssigkeiten nützlich sind, sondern auch als Entflammungshemmer, Gleitmittel u. dgl. dienen. Aus diesem Grunde sind die Zwischenproduktzusammensetzungen, die mit derartigen funktionellen Wirkflüssigkeiten hergestellt werden sowohl als feste Polymeradditive u. dgl. geeignet als auch als Zwischenprodukte zur Herstellung der porösen Polymere. Die funktionellen Wirkflüssigkeiten, die in den folgenden Beispielen aufgeführt werden, sind als solche durch ein oder mehrere der folgenden Symbole in der Spalte »Typ der wirksamen Flüssigkeit« gekennzeichnet:

AF (Antibeschlagmittel);
AO (Antioxidationsmittel);
AR (Tiervertreibungsmittel);
FA (Treibstoffzusatz);
FG (Duftspender);
FR (Flammschutzmittel);
IR (Insektenbekämpfungsmittel);
L (Schmiermittel);
M (Arzneimittel);
MR (Mottenbekämpfungsmittel);
OM (Geruchsverbesserungsmittel);
P (Weichmacher);
PA (Poliermittel);
PE (Pestizid);
PF (Parfum);
S (Gleitmittel);
SF (oberflächenaktiver Stoff) und
ST (Stabilisator).

Beispiele 1 bis 27

Die Beispiele 1 bis einschließlich 27 in Tabelle V betreffen die Herstellung homogener poröser Polymerzwischenprodukte in Gestalt zylindrischer Blöcke mit einem Radius von ca. 31,8 mm und einer Höhe von ca. 50,8 mm aus Polyäthylen mit einer hohen Dichte (»HDPE«) und die mit diesen verträglichen Flüssigkeiten, die sich bei Anwendung des Standardherstellungsverfahrens als geeignet erwiesen. Das Polyäthylen mit einer hohen Dichte hatte einen Schmelzindex von 0,3 g/10 min und eine Dichte von 0,954 g/cm³. Viele der

beispielshalber aufgeführten Zwischenprodukte wurden nach der Extraktionsmethode behandelt, um auf diese Weise zu porösen Polymeren zu gelangen, wie in der Tabelle angegeben.

Die Einzelheiten der Herstellung und die Art der aufgeführten geeigneten funktionellen Wirkflüssigkeiten sind in Tabelle V angegeben:

Tabelle V

HDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
1	Gesättigte aliphatische Säuren Dekansäure*)	75	230	—
2	Primäre gesättigte Alkohole Decylalkohol*)	75	220	PF
3	1-Dodekanol	75	220	—
4	Sekundäre Alkohole 2-Undekanol*)	75	220	—
5	6-Undekanol*)	75	230	—
6	Aromatische Amine N,N-Diäthylanilin*)	75	230	—
7	Diester Dibutylsebazat*)	70	220	L, P
8	Dihexylsebazat*)	70	220	L, P
9	Äther Diphenyläther	75	220	PF
10	Benzyläther*)	70	220	PF
11	Halogenierte Verbindungen Hexabrombenzol	70	250	FR
12	Hexabromdiphenyl	75	200	FR
13	Hexabromcyclodekan	70	250	FR
14	Hexachlorcyclopentadien	70	200	FR
15	Octabromdiphenyl	70	280	FR
16	Kohlenwasserstoffe mit endständiger Doppelbindung 1-Hexadecen*)	75	220	—

Tabelle V (Fortsetzung)

HDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
17	Aromatische Kohlenwasserstoffe Diphenylmethan*)	75	220	OM
18	Naphthalin*)	70	230	MR
19	Aromatische Ketone Acetophenon	75	200	PF

Fortsetzung

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
20	Aromatische Ester Butylbenzoat*)	75	220	L, P
21	Verschiedenes N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin (1)*)	70	250	-
22	Dodecylamin	75	220	-
23	N-hydriertes Talgfett-diäthanolamin	50	240	SF
24	Firemaster BP-6 (2)	75	200	-
25	Phosclere P 315C (3)*)	75	220	ST
26	Chinolin	70	240	M
27	Dikokosamin	75	220	-

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

- (1) Es wurde ein beständiges antistatisches Mittel verwendet, das die folgenden Eigenschaften hat: Siedepunkt bei 1 mm Hg 215–220° C; spez. Gewicht bei 32,2° C (90° F) 0,896; Viskosität, universale Saybolt-Sekunden (SSU) bei 32,2° C (90° F) 476.

(2) Handelsübliches Hexabromdiphenyl-Flammschutzmittel; es wurde ein flammhemmendes Mittel mit folgenden Eigenschaften verwendet: Erweichungspunkt 72° C; Dichte bei 25° C 2,57 g/ml; Viskosität cps. 260–360 (Brookfield-Spindel Nr. 3 bei 110° C).

(3) Handelsübliches Organophosphil.

Tabelle VI

LDPE (1)

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
28	Gesättigte aliphatische Säuren Caprylsäure*)	70	210	-
29	Dekansäure*)	70	190	-
30	Hexansäure*)	70	190	-
31	Laurinsäure*)	70	220	-
32	Myristinsäure*)	70	189	-
33	Palmitinsäure*)	70	186	-
34	Stearinsäure*)	70	222	-
35	Undekansäure*)	70	203	-
36	Ungesättigte aliphatische Säuren Eruksäure (2)*)	70	219	-
37	Ölsäure*)	70	214	PA
38	Aromatische Säuren Phenylstearinsäure*)	70	214	-
39	Xylyl-behensäure*)	70	180	-

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

- (1) Es wurde Polyäthylen mit folgenden Eigenschaften verwendet: Dichte 0,922 g/cm³; Schmelzindex 21 g/10 min.

(2) Das ist eine Säure mit einer Dichte von 0,8602 g/cm³ und einem Schmelzpunkt von 33–34° C.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
Verschiedene Säuren				
40	Acinton FA2 (Tallölsäuren) (1)*	70	204	-
41	Oleinsäure L-6*)	70	206	-
42	Oleinsäure L-9*)	70	186	-
43	Oleinsäure L-11*)	70	203	-
44	Harzsäure*) (Rosinsäure)	70	263	-
45	Tolylstearinsäure	70	183	-
Primäre gesättigte Alkohole				
46	Cetylalkohol*)	70	176	-
47	Decylalkohol*)	70	220	PF
48	1-Dodekanol*)	75	200	-
49	1-Heptadecanol*)	70	168	-
50	Nonylalkohol*)	70	174	PF
51	1-Octanol*)	70	178	-
52	Oleylalkohol*)	70	206	FA
53	Tridecylalkohol	70	240	-
54	1-Undecanol*)	70	184	-
55	Undecenylalkohol*)	70	199	-
Sekundäre Alkohole				
56	Dinonylcarbinol*)	70	201	PF
57	Diundecylcarbinol*)	70	226	-
58	2-Octanol	70	174	-
59	2-Undecanol*)	70	205	-

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Handelsübliche Mischung von Fettsäuren. Die Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften sind:

Fettsäurezusammensetzung 98,2% Gesamtmenge:

Linolsäure, nichtkonjugiert 6%;

Ölsäure 47%;

gesättigte Fettsäuren 3%;

andere Fettsäuren 8%;

spez. Gewicht 25/25° C 0,898;

Viskosität, universale Saybolt-Sekunden (SSU) bei 38° C (100° F) 94.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
Aromatische Alkohole				
60	1-Phenyläthanol*)	70	184	PF
61	1-Phenyl-1-pentanol	70	196	-
62	Phenyl-stearyl-alkohol*)	70	206	-
63	Nonylphenol*)	70	220	SF, PE
Cyclische Alkohole				
64	4-t-Butyl-cyclohexanol*)	70	190	PE
65	Menthol*)	70	206	PF

Tabelle VI (Fortsetzung)

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
	Andere OH-enthaltende Verbindungen			
66	Neodol-25 (1)*	70	180	—
57	Polyoxyäthylenäther von Oleyl-alkohol (2)	70	268	SF
68	Polypropylenglykol-425 (3)*	70	—	SF
	Aldehyde			
69	Salizylaldehyd	70	188	PF

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Handelsüblicher synthetischer Fettalkohol mit 12–15 Kohlenstoffatomen.

(2) Säurezahl, max. 2,0; Trübungspunkt, 1% wäßrige Lösung, unlöslich; IHLB-Wert, berechnet, 6,6; Jodzahl, Wjs. 57–62; pH einer 3%igen wäßrigen Lösung 6–7; Hydroxylzahl 135–150.

(3) Handelsübliches Glykol mit folgenden Eigenschaften: scheinbares spez. Gewicht bei 20° C 1,009; Hydroxylzahl mg KOH/g 265; Säurezahl mg KOH pro g/Probe max. 0,2; pH bei 25° C in 10:6 Isopropanol/Wasser-Lösung 4,5–6,5.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
	Primäre Amine			
70	Dimethyl-dodecylamin	70	200	FA
71	Hexadecylamin*)	70	207	FA
72	Octylamin*)	70	172	FA
73	Tetradecylamin*)	70	186	FA
	Sekundäre Amine			
74	Bis(1-äthyl-3-methylpentyl)-amin*)	70	190	—
	Tertiäre Amine			
75	N,N-Dimethylsoja-amin (1)*	70	198	FA
76	N,N-Dimethyltalgfettamin (2)*	70	209	FA
	Äthoxylierte Amine			
77	N-Stearyl-diäthanolamin	75	210	SF, AF
	Aromatische Amine			
78	Aminodiphenylmethan	70	236	—
79	N-sec-Butylanilin	70	196	—
80	N,N-Diäthylanilin*)	70	—	—
81	N,N-Dimethylanilin*)	70	169	—
82	Diphenylamin	70	186	AO, PE
83	Dodecylanilin*)	70	204	—
84	Phenylstearylamin*)	70	205	—
85	N-Äthyl-o-toluidin	70	182	—
86	p-Toluidin*)	70	184	—

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Es wurde ein tertiäres Amin mit folgenden Eigenschaften verwendet: Trübungspunkt, ° F, ASTM = 37,8° C; spezifisches Gewicht bei 25/4° C 0,813; Viskosität universale Saybolt-Sekunden (SSU) bei 25° C 59,3.

(2) Es wurde ein tertiäres Amin mit folgenden Eigenschaften verwendet: Schmelzbereich –2 bis +5° C (28 bis 41° F); Trübungspunkt 15,6° C (60° F); spezifisches Gewicht 25/4° C 0,803; Viskosität, universale Saybolt-Sekunden (SSU) bei 25° C 47.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
	Diamine			
87	1,8-Diamino-p-menthan	70	188	-
88	N-Erucyl-1,3-propandiamin*)	70	220	-
	Verschiedene Amine			
89	Verzweigtes Tetramin L-PS (1)*)	70	242	-
90	Cyclododecylamin*)	70	159	-
	Amide			
91	Kokosamid (2)*)	70	245	-
92	N,N-Diäthyltoluamid	70	262	IR
93	Erucamid (3)*)	70	250	L, P
94	Hydriertes Talgfettamid*)	70	250	L, P
95	Octadecylamid (4)	70	260	L, P
96	N-Trimethylolpropanstearinsäure-amid	70	255	L, P
	Aliphatische gesättigte Ester			
97	Äthyllaurat*)	70	175	-
98	Äthylpalmitat*)	70	171	-
99	Isobutylstearat*)	70	194	L
100	Isopropylmyristat*)	70	192	-
101	Isopropylpalmitat*)	70	285	-
102	Methylcaprylat	70	182	-
103	Methylstearat*)	70	195	-
104	Tridecylstearat	70	202	L

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) N-Phenylstearo-1,5,9,13-azatridekan.

(2) Es wurde ein aliphatisches Amid mit folgenden Eigenschaften verwendet: Aussehen, Schuppen; Flammpunkt etwa 174°C; Brennpunkt etwa 185°C.

(3) Es wurde ein Amid mit den folgenden Eigenschaften verwendet: spezifisches Gewicht 0,88; Schmelzpunkt 99-109°C; Flammpunkt 225°C.

(4) Es wurde ein Octadecylamid mit folgenden Eigenschaften verwendet: Aussehen, Schuppen; Flammpunkt etwa 225°C; Brennpunkt etwa 250°C.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
	Aliphatische ungesättigte Ester			
105	Butyloleat*)	70	196	L
106	Butylundecylenat*)	70	205	-
107	Stearylacrylat*)	70	205	-
	Alkoxy-Ester			
108	Butoxyäthyl-oleat*)	70	200	-
109	Butoxyäthyl-stearat*)	70	205	-

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
Aromatische Ester				
110	Benzylacetat	70	198	-
111	Benzylbenzoat*)	70	242	L, P
112	Butylbenzoat*)	70	178	L, P
113	Äthylbenzoat*)	70	200	L, P
114	Isobutylphenylstearat*)	70	178	L, P
115	Methylbenzoat*)	70	170	L, P
116	Methylsalicylat*)	70	200	L, P, PF
117	Phenyllaurat*)	70	205	L, P
118	Phenylsalicylat*)	70	211	L, P, M, F
119	Tridecylphenylstearat*)	70	215	L, P
120	Vinylphenylstearat*)	70	225	L, P
Diester				
121	Dibutylphthalat*)	70	290	L, P
122	Dibutyl-sebacat*)	70	238	L, P
123	Dicapryl-adipat	70	204	L, P
124	Dicapryl-phthalat	70	204	-
125	Dicapryl-sebacat	70	206	L, P
126	Diäthylphthalat*)	70	280	IR
127	Dihexylsebacat	70	226	-
128	Dimethylphenylendistcarat*)	70	208	-
129	Diocetylmaléat	70	220	-
130	Di-iso-octyl-phthalat	70	212	-
131	Di-iso-octyl-sebacat	70	238	-
Ester-Polyäthylenglykol				
132	PEG 400 Diphenylstearat	70	326	-
Polyhydroxyl-Ester				
133	Castoröl	70	270	-
134	Glycerin-dioleat (1)*)	70	230	AF
135	Glycerin-distearat (2)*)	70	201	AF
136	Glycerin-monooleat (3)*)	70	232	AF
137	Glycerin-monophenylstearat	70	268	-
138	Glycerin-monostearat (4)*)	70	211	AF
139	Trimethylolpropanmonophenylstearat	70	260	-
Äther				
140	Dibenzyläther*)	70	189	PF
141	Diphenyläther*)	75	200	-

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Es wurde ein Glycerinester mit den folgenden Eigenschaften verwendet: Flammpunkt COC 271° C (520° F); Erstarrungspunkt 0° C; Viskosität bei 25° C 90 cp; spezifisches Gewicht bei 25/20° C 0,923-0,929.

(2) Es fester Stoff mit einem Schmelzpunkt von 29,1° C.

(3) Es wurde ein Glycerinester mit den folgenden Eigenschaften verwendet: Spezifisches Gewicht 0,94-0,953; Flammpunkt COC 230° C (435° F); Erstarrungspunkt 20° C; Viskosität bei 25° C 204 cp.

(4) Es wurde ein Glycerinester mit folgenden Eigenschaften verwendet: Form bei 25° C Schuppen, Flammpunkt COC 210° C (410° F); Schmelzpunkt 56,5-58,5° C.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
	Halogenierte Äther			
142	4-Bromdiphenyläther*)	70	180	FR
143	FR 300 BA (I)	70	314	FR
144	Hexachlorcyclopentadien*)	70	196	PR, FR
145	Octabromdiphenyl*)	70	290	FR
	Kohlenwasserstoffe mit endständiger Doppelbindung			
146	1-Nonen*)	70	174	L
	Kohlenwasserstoffe mit nicht endständiger Doppelbindung			
147	3-Eicosen*)	70	204	-
148	2-Heptadecen*)	70	222	-
149	2-Nonadecen*)	70	214	-
150	9-Nonadecen*)	70	199	-
151	2-Nonen*)	70	144	L
152	2-Undecen	70	196	-
	Aromatische Kohlenwasserstoffe			
153	Diphenylmethan	75	200	PF
154	trans-Stilben*)	70	218	-
155	Triphenylmethan	70	225	-
	Aliphatische Ketone			
156	Dinonylketon*)	70	206	-
157	Distearylketon*)	70	238	-
158	2-Heptadecanon*)	70	205	-
159	8-Heptadecanon*)	70	183	-
160	2-Heptanon*)	70	152	-
161	Methylheptadecylketon*)	70	225	-
162	Methylnonyl-keton*)	70	170	AR

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Handelsübliches Decabromdiphenyloxid als feuerhemmendes Mittel. Es wurde ein Präparat mit den folgenden Eigenschaften verwendet: 81-83% Brom; Schmelzpunkt min 285° C; Zersetzungstemperatur DTA 425° C.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
	Aliphatische Ketone			
163	Methylpentadecylketon*)	70	210	AR
164	Methylundecylketon	70	205	-
165	2-Nonadecanon	70	214	-
166	10-Nonadecanon	70	194	-
167	8-Pentadecanon*)	70	178	-

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
Aliphatische Ketone				
168	11-Pentadecanon*)	70	262	-
169	2-Tridecanon*)	70	168	-
170	6-Tridecanon*)	70	205	-
171	6-Undecanon*)	70	188	-
Aromatische Ketone				
172	Acetophenon*)	70	190	PF
173	Benzophenon	70	245	PF
Verschiedene Ketone				
174	9-Xanthon*)	70	220	PE
Phosphorverbindungen				
175	Trixylenylphosphat*)	70	304	FR
Verschiedenes				
176	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-talgfettamin	70	210	-
177	Badölaroma Nr. 5864 K	70	183	FG
178	EC-53 Styrolisiertes Nonylphenol (1)*)	70	191	AO
179	Mineralöl	50	200	L
180	Muget Hyacinth	70	178	FG
181	Phosclere P 315C (Organophosphit)*)	70	200	-

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Handelsübliches sterisch gehindertes styrolisiertes Phenol.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
182	Phosclere P 576 (1)*)	70	210	AO
183	Chinaldin	70	173	-
184	Chinolin*)	70	230	-
185	Terpineol Prime No. 1	70	194	M, PF
186	Firemaster BP-6 (2)	75	200	FR
187	Benzylalkohol/i-Heptadecanol (50/50)*)	70	204	-
188	Benzylalkohol/i-Heptadecanol (75/25)*)	70	194	-

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Sterisch gehindertes styrolisiertes Phenol.

(2) Vgl. Tab. V, Bsp. 24.

Mikrophotographien der porösen Polymeren der Beispiele 38 und 122 werden in Abb. 28 bzw. 29 gezeigt. Die Mikrophotographien zeigen bei 200facher Vergrößerung die zellförmige Struktur mit einer ausgeprägten Menge an »Baumbewachsung« gleichmäßig verteilt durch die Proben.

Beispiele 189 bis 193

Beispiele 190 bis 194 in Tabelle VII erläutern die Bildung von homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukten durch Eingießen der Lösung in eine Glasschale,

um zylindrische Blöcke mit einem Radius von etwa 4,4 cm und einer Höhe von etwa 0,6 cm zu bilden. Ausgenommen davon wurden (wo angezeigt) die »Noryl«-Polymeren und die verträglichen Flüssigkeiten, die als brauchbar gefunden wurden, bei denen das Standardherstellungsverfahren angewandt wurde. In den angegebenen Beispielen wurde das mikroporöse Polymere ebenso dargestellt.

Die Einzelheiten der Darstellung und der Typ der funktionellen brauchbaren Flüssigkeit sind in Tabelle VII wiedergegeben.

Tabelle VII

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
189	Aromatische Amide Diphenylamin	75	195	PE, AO
190	Diester Dibutylphthalat	75	210	L
191	Halogenierter Kohlenwasserstoff Hexabromodiphenyl (2)	70	315	FR
192	Verschiedenes N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-talgfettamin*)	75	250	—
193	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-talgfettamin	90	300	—

- (1) Es wurde »Noryl«, eine Mischung von Polyphenylenoxid-Kondensationspolymeren mit Polystyrol mit folgenden Eigenschaften verwendet: Spezifisches Gewicht bei 22,8° C (73° F) 1,06; Reißfestigkeit bei 22,8° C (73° F) 674,8 kg/cm² (9.600 psi); Bruchdehnung bei 22,8° C (73° F), 60%; Dehnungsmodul bei 22,8° C (73° F) 28 116 kg/cm² (psi 335.000) nach Rockwell-Härte R 119.
- (2) Die »Noryl«-mikroporösen Polymere, hergestellt mit Hexabrombiphenyl und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-talgfettamin wurden zu Höhen von 1,3 cm gegossen.

Eine Mikrophotographie des mikroporösen Polymeren von Beispiel 192 wird in Abb. 25 gezeigt. Die Mikrophotographie zeigt bei 2500facher Vergrößerung die mikrozellenartige Struktur mit kugelförmigen Harzablagerungen an den Wänden der Zellen.

Beispiele 194 bis 236

Beispiele 194 bis 236 in Tabelle VIII erläutern die Bildung von homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukten in Form von zylindrischen Blöcken mit einem

Radius von ungefähr 3,2 cm und einer Höhe von ungefähr 1,3 cm aus Polypropylen (»PP«) und die verträglichen Flüssigkeiten, die für brauchbar zur Verwendung des Standard-Herstellungsverfahrens gefunden wurde. Zusätzlich wurden in den angegebenen Beispielen Blöcke von etwa 15 cm Höhe und/oder dünne Filme hergestellt. Außerdem wurde, wie angegeben, das mikroporöse Polymere hergestellt.

Die Einzelheiten der Darstellung und der Typ der funktionell brauchbaren Flüssigkeit sind in Tabelle VIII wiedergegeben:

Tabelle VIII

PP

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
194	Ungesättigte Säure 10-Undekansäure*)	70	260	M
195	Alkohole 2-Benzylamino-1-propanol	70	260	—
196	2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol*)	70	160	AO

Tabelle VIII (Fortsetzung)

PP

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
197	3-Phenyl-1-Propanol	75	230	—
198	Salizylaldehyd	70	185	PF
199	Amide N,N-Diäthyl-m-toluamid	75	240	IR
200	Amine Aminodiphenylmethan*)	70	230	—
201	Benzylamin*)	70	160	—
202	N-Butylanilin	75	200	—
203	1,12-Diaminododecan*)	70	180	—
204	1,8-Diaminooctan	70	180	—
205	Dibenzylamin*)	75	200	—
206	N,N-Diäthanolhexylamin*)	75	260	—
207	N,N-Diäthanol-octylamin*)	75	250	—
208	N,N-Bis-β-hydroxyäthyl-cyclohexylamin	75	280	—
209	N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-hexylamin	75	260	—
210	N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-octylamin	75	260	—

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Es wurde Polypropylen mit den folgenden Eigenschaften verwendet: Dichte, 0,908 g/cm³; Schmelzfluß, g/10 min; Schmelzpunkt 171°C (340°F); Reißfestigkeit bei Fertigung, 351,5 kg/cm² (psi, 2"/min = 5000); Härte nach Shore D: 73.

Tabelle VIII (Fortsetzung)

PP

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüss.	Dünner Film
211	Ester Benzylacetat*)	75	200	—	—
212	Benzylbenzoat*)	75	235	L, P, PF	—
213	Butylbenzoat	75	190	L, P	—
214	Dibutylphthalat*)	75	230	L, P	ja
215	Methylbenzoat	70	190	L, P, PF	—
216	Methylsalicylat*)	75	215	L, P, PF	—
217	Phenylsalicylat*)	70	240	P	—
218	Äther Dibenzyläther	75	210	PF	—
219	Diphenyläther*)	75	200	PF	ja
220	Halogenkohlenwasserstoffe 4-Bromodiphenyläther*)	70	200	FR	—
221	1,1,2,2-Tetrabromäthan*)	70	180	FR	—
222	1,1,2,2-Tetrabromäthan*)	90	180	FR	—

Fortsetzung

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüss.	Dünner Film
	Ketone				
223	Benzylacetone	70	200	—	—
224	Methylnonylketon	75	180	—	—
	Verschiedenes				
225	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-talgfettamin*) (1) & (2)	75	200	—	ja
226	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-kokosamin (2)	75	180	—	—
227	Butyliertes Hydroxytoluol	77	160	AO	—

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

) Es wurde außerdem ein Block von ungefähr 15 cm hergestellt.

) Es wurde ein beständiges inneres antistatisches Mittel mit den folgenden physikalischen Eigenschaften verwendet: Siedepunkt bei 1 mm Hg, 170° C; Viskosität, universale Saybolt-Sekunden (SSU), bei 32,2° C (90° F), 367.

Tabelle VIII (Fortsetzung)

PP

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüss.	Dünner Film
	Verschiedenes (Fortsetzung)				
228	D. C. 550 Silicon Fluid (1)	50	260	S, L	—
229	Handelsübliches flüssiges Silicon	70	190	S, L	—
230	EC-53 (2)	75	210	—	—
231	N-hydriertes Rapsöl-diäthanolamin*)	75	210	SF	—
232	N-hydriertes Talgfettdiäthanolamin	75	225	SF	—
233	Firemaster BP-6 (3)	75	200	FR	—
234	NBC Öl	75	190	—	—
235	Chinaldin*)	70	200	—	—
236	Chinolin*)	75	220	M	—

*) Die Flüssigkeit wurde aus dem Feststoff extrahiert.

(1) Phenylmethylpolysiloxan. Es wurde ein Präparat mit folgenden Eigenschaften verwendet: Viskosität 115 CS und verwendbar von -40 bis +232° C (-40 bis +450° F) in offenen Systemen und bis 316° C (600° F) in geschlossenen Systemen.

(2) Vgl. Tab. VI, Bsp. 178.

(3) Vgl. Tab. V, Bsp. 24.

Mikrophotographien des porösen Polymeren von Beispiel 225 werden in den Abbildungen 2 bis 5 gezeigt. Die Komphotographien der Abbildungen 2 und 3 mit 55facher bzw. 550facher Vergrößerung zeigen die Makrostruktur des mikroporösen Polymeren. Die Mikrophotographien der Abbildungen 4 und 5 mit 2200facher bzw. 5500facher Vergrößerung zeigen die mikrozelluläre Struktur des Polymeren sowie die untereinander verbindenden Poren.

Beispiele 237 bis 243

Beispiele 237 bis 243 in Tabelle IX erklären die Bil-

dung von homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukten in Form von zylindrischen Blöcken mit einem Radius von ungefähr 3,2 cm und einer Höhe von etwa 1,2 cm aus Polyvinylchlorid (»PVC«) und die geeigneten Flüssigkeiten, die für brauchbar befunden wurden, das Standard-Herstellungsverfahren anzuwenden. Viele der durch Beispiele erläuterten Zwischenprodukte wurden extrahiert, um poröse Polymere zu bilden, wie in der Tabelle angegeben ist.

Die Einzelheiten der Darstellung und der Typ der funktionell brauchbaren Flüssigkeit sind in Tabelle IX wiedergegeben.

Tabelle IX
PVC

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
237	Aromatische Alkohole 4-Methoxybenzylalkohol*)	70	150	PF
238	Anderer OH-enthaltende Verbindungen 1-3,-Dichloro-2-propanol*)	70	170	-
239	Menthol*)	70	180	PF
240	10-Undecen-1-ol*)	70	204-210	-
241	Halogeniert Firemaster T 33 P*) (2)	70	165	FR
242	Firemaster T 13 P*) (3)	70	175	FR
243	Aromatische Kohlen-Wasserstoffe trans-Stilben*)	70	190	-

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Das verwendete Polyvinylchlorid war von Dispersionsqualität und hat eine inhärente Viskosität von 1,20, eine Dichte von 1,40 und ein Schüttgewicht von 1,3244 g/m³ (20,25 lbs/cu. ft.).

(2) Handelsübliches tris-(1,3-Dichlor-isopropyl)Phosphat-Flammschutzmittel mit den folgenden Eigenschaften: Chlorgehalt, theoretisch, %, 49,1; Phosphorgehalt, theoretisch, %, 7,2; Siedepunkt, 4 mm Hg. abs. °C, 200 (zersetzt sich bei 200°C); Brechungsindex 1,509; Viskosität, Brookfield 22,8°C (73°F), Centipoises 2120.
Struktur: [(CICH₂)₂CHO]₃P-O.

(3) Handelsübliches tris-halogeniertes Propylphosphat-Flammschutzmittel mit den folgenden Eigenschaften: spezifisches Gewicht bei 25°C/25°C 1,88; Viskosität bei 25°C, Centistokes 1928; Brechungsindex 1,540; pH 6,4; Chlor, %, 18,9; Brom, %, 42,5; Phosphor, %, 5,5.

Eine Mikrophotographie des porösen Polymeren von Beispiel 242 zeigt Abbildung 27. Die Mikrophotographie in 2000facher Vergrößerung zeigt die extrem geringe Zellgröße dieses mikroporösen Polymers im Gegensatz zu der Zellstruktur, die in den Abbildungen

1, 13, 18, 20 und 24 dargestellt ist, wo die Zellen größer sind und deutlicher wahrnehmbar sind bei einer vergleichbaren Vergrößerung. Die Mikrophotographie zeigt auch die Anwesenheit einer großen Menge Harz, die die Basis-Zellstruktur verdeckt.

Beispiele 244 bis 255

Die Beispiele 244 bis 255, zusammengefaßt in Tabelle X, veranschaulichen die Bildung von homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukten in der Form zylindrischer Blöcke mit einem Radius von etwa 31,75 mm (1,25 inch) und einer Dicke von etwa 50,8 mm (2,0 inch) aus Methylpenten (»MPP«)-Polymer und den damit verträglichen Flüssigkeiten, die

dafür verwendbar sind, nach den Standard-Herstellungsverfahren. Einige der aufgeführten Zwischenprodukte wurden extrahiert, um poröse Polymere zu bilden, wie in der Tabelle angegeben. Die Einzelheiten der Herstellung und der Typ der funktionell wirkenden Flüssigkeit sind angegeben in Tabelle X:

Tabelle X

MPP

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
244	Gesättigte aliphatische Säure Caprin-Säure*)	75	230	-
245	Gesättigte Alkohole 1-Dodekanol*)	75	230	-
246	2-Undekanol*)	75	230	-
247	6-Undekanol*)	75	230	-

Fortsetzung

Beisp. Nr. (1)	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
248	Amine Laurylamin	75	230	FA
249	Ester Butylbenzoat*)	75	210	L, P, PF
250	Dihexylsebazat*)	70	220	L, P
251	Äther Dibenzyläther*)	70	230	PF

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Methylpenten-Polymer mit den folgenden Eigenschaften wurde verwendet: Dichte, g/cm³, 0,835; Schmelzpunkt, ° C, 235; Bruchfestigkeit, kg/cm², 230; Bruchdehnung, %, 30; Rockwell-Härte, R, 85.

Tabelle X (Fortsetzung)

MPP

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
252	Kohlenwasserstoffe 1-Hexadecen*)	75	220	—
253	Naphthalin*)	70	240	MR
254	Verschiedenes EC-53*) (vgl. Bsp. 178)	75	230	AO
255	Phosclere P 315C*) (Organophosphit)	75	250	—

*) Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

Eine Mikrophotographie des porösen Polymers von Beispiel 253 ist dargestellt in Abb. 22. Die Mikrophotographie in 2400facher Vergrößerung zeigt die extrem abgeflachten Zellwände, vergleichbar der Konfiguration, die in Abb. 14 zu beobachten ist.

Beispiele 256 bis 266

Die Beispiele 256 bis 266, zusammengefaßt in Tabelle XI, veranschaulichen die Bildung von homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukten in der Form zylindrischer Blöcke mit einem Radius von etwa 31,75 mm (1,25 inch) und einer Dicke von etwa 12,7 mm (0,5 inch) aus Polystyrol (»PS«) und den damit

verträglichen Flüssigkeiten, die dafür verwendbar sind, nach den Standard-Herstellungsverfahren. Alle angeführten Zwischenprodukte wurden extrahiert, um poröse Polymere zu bilden. Die Einzelheiten der Herstellung und der Typ der wirksamen verwendbaren Flüssigkeit sind angegeben in Tabelle XI.

Tabelle XI

Beisp. Nr. (1)	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
256	Firemaster T 13P (vgl. Bsp. 242)	70	250	FR
257	Hexabromdiphenyl	70	260	FR
258	Phosclere P 315 C (vgl. Bsp. 25)	70	270	—
259	Phosclere P 576 (vgl. Bsp. 182)	70	285	AO

Fortsetzung

Beisp. Nr. (1)	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
260	Tribrom-neopentylalkohol	70	210	FR
261	FR 2249 (2)	70	240	FR
262	Fyrol CEF (3)	70	250	FR
263	Firemaster T 33P (4)	70	210	FR
264	Fyrol FR 2 (5)	70	240	FR
265	Dichlorbenzol	80	160	MR, FR
266	1-Dodekanol	75	—	—

- (1) Polystyrol mit den folgenden Eigenschaften wurde verwendet: Schlagfestigkeit, mkg/cm, Kerbe (Spritzguß) 0,02; (ft. lbs./in. notch (Inj. molded) 0,40); Reißfestigkeit, kg/cm², 527 (psi 7500); Dehnung, %, 2,5; Elastizitätsmodul, kg/cm², 0,315 (psi, XID⁵, 4,5); Biege-Temperatur unter Belastung 18,48 kg/cm² (264, psi) °C 93,3 (°F 200); spezifisches Gewicht 1,05; Rockwell-Härte, M-75; Schmelzfluß, g/10 min, 4,5.
- (2) Handelsübliches Flammenschutzmittel folgender Zusammensetzung und Eigenschaften: Tribromneopentylalkohol 60%; Voranol CP. 3000 Polyol, 40%; Brom, 43%; Hydroxyl Nr. 130; Viskosität, cps, 25° C (annähernd) 1600; Dichte, g/cm³, 1,45.
- (3) Handelsübliches Tris-Chloräthylphosphat Flammenschutzmittel mit folgenden Eigenschaften: Siedepunkt bei 0,5 mm Hg abs., °C, 145, bei 760 mm Hg abs., °C, Zersetzung; Chlorgehalt, Gew.-%, 36,7; Phosphorgehalt, Gew.-%, 10,8; Brechungsindex bei 20° C 1,4745; Viskosität, cps bei 22,8° C (73° F), 40.
- (4) Handelsübliches Tris-(1,3-dichlorisopropyl)-Phosphat Flammenschutzmittel mit folgenden Eigenschaften: Chlorgehalt, theoretisch, %, 49,1; Phosphorgehalt, theoretisch, %, 7,2; Siedepunkt, 4 mm Hg abs., °C, 200 (zersetzt sich bei 200° C); Brechungsindex 1,5019; Viskosität, Brookfield, 22,8° C (73° F); Centipoise 2120. Zusammensetzung: [(ClCH₂)₂CHO]₃P-O.
- (5) Handelsübliches Tris-(dichlorpropyl)-phosphat Flammschutz-Zusatzmittel mit folgenden Eigenschaften: Schmelzpunkt, °C, etwa 26,7 (°F, 80); Brechungsindex, n_D, bei 25° C 1,5019; Viskosität, Brookfield, bei 22,8° C; cps 2120.

Eine Mikrophotographie des mikroporösen Polymeren von Beispiel 260 ist dargestellt in Abb. 26. Obwohl die Zellen klein und unregelmäßig sind, verglichen mit den in Abb. 4, 7, 13, 18 und 25 dargestellten, ist die mikrocelluläre Basis-Struktur erkennbar.

Beispiel 267

Dieses Beispiel beschreibt die Bildung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukts aus 30% hochschlagfestem Polystyrol (1) und 70% Hexabromdiphenyl, nach dem Standard-Herstellungsverfahren und das Erhitzen der Mischung auf 280° C. Das so hergestellte Polymer-Zwischenprodukt hatte etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 12,7 mm (0,5 inch) Dicke. Hexabromdiphenyl ist verwendbar als Flammschutzmittel, und das poröse Zwischenprodukt ist verwendbar als ein festes Flammschutz-Zusatzmittel.

Beispiel 268

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukts aus

25% Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer (2) und 75% Diphenylamin nach dem Standard-Herstellungsverfahren und Erhitzen der Mischung auf 200° C. Das so hergestellte Polymer-Zwischenprodukt hatte etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke. Das mikroporöse Polymer wurde hergestellt durch Extrahieren des Diphenylamins. Das Diphenylamin ist verwendbar als Pestizid und Antioxidant, und das poröse Polymer-Zwischenprodukt hat dieselben Eigenschaften.

Beispiele 269 bis 270

Die homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukte wurden hergestellt aus 25% chloriertem Polyäthylen-Thermoplast, geliefert von Dow, mit einer Schmelzviskosität von 15 Poise, 8% Kristallinität, mit einem Gehalt von 36% Chlor und 75% N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin (Beisp. 269) und 75% chloriertem Polyäthylen-Thermoplast und 25% 1-Dodekanol (Beisp. 270), nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 220° C. Die porösen Polymer-Zwischenprodukte hatten etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und 50,8 mm (2 inch) Dicke.

- (1) Polystyrol für Spritzguß mit den folgenden Eigenschaften wurde verwendet: Reißfestigkeit, kg/cm², 352 (3,18 mm [1/8" dick] psi 5000); spezifische Dehnung (3,18 mm [dick]) (1/8") 25; Dehnungsmodul, kg/cm², 26.600 (3,18 mm dick [1/8"]); (psi 380.000); Rockwell-Härte (6,35 x 12,7 x 127 mm) (1/4" x 1/2" x 5") 90; spezifisches Gewicht 1,04.

- (2) ABS-Polymer mit folgenden Eigenschaften wurde verwendet: Spez. Gewicht 1,07; Schlagfestigkeit (3,18 mm [1/8"] Muster-Stange); Schlagzähigkeit nach Irod 22,8° C (73° F), mkg/cm² Kerbe 0,071-0,103 (ft. lbs./in. notch 1,3-1,9); Reißfestigkeit, kg/cm², 618 (psi 8.800) und Rockwell-Härte, R, 118.

Beispiel 271

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 210° C aus 25% chloriertem Polyäthylen-Elastomer, wie es in Beispiel 270 verwendet wurde, und 75% Diphenyläther. Die porösen Polymer-Zwischenprodukte hatten etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke. Der Diphenyläther ist verwendbar als Parfum, und das Zwischenprodukt ist ebenso in Parfum verwendbar.

Beispiele 272 bis 275

Beispiele 272 bis 275, zusammengefaßt in Tabelle XII, veranschaulichen die Bildung homogener

Tabelle XII

SBR

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigk.	Dünner Film
272	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin	80	195	—	ja
273	Dekanol*)	70	190	PF	ja
274	Diphenylamin	70	200–210	PE, AO	ja
275	Diphenyläther	70	195	PF	ja

*) Die Flüssigkeit wurde von den Feststoff extrahiert.

Beispiele 276 bis 278

Beispiele 276 bis 278, zusammengefaßt in Tabelle XIII, veranschaulicht die Bildung homogener poröser Polymer-Zwischenprodukte in der Form zylindrischer Blöcke mit einem Radius von 31,75 mm (1,25 inch) und einer Dicke von etwa 12,7 mm (0,5 inch) aus »Surlyn« (1) und den damit verträglichen Flüssigkeiten, die dafür verwendbar sind, nach dem Standard-Herstellungsverfahren. Zusätzlich zu den angegebenen zylindrischen Blöcken wurden auch dünne Filme hergestellt. Zwei der beschriebenen Zwi-

schenprodukte wurden zur Bildung poröser Polymerer extrahiert, wie in der Tabelle angegeben. Die Einzelheiten der Herstellung und der Typ der wirksamen, verwendbaren Flüssigkeit sind angegeben in Tabelle XIII.

Tabelle XIII

Surlyn

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigk.	Dünner Film
(1)					
276	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin	70	190–195	—	ja
277	Diphenyläther*)	70	200	PF	ja
278	Dibutylphthalat	70	195	L	ja

*) Die Flüssigkeit wurde vom Feststoff extrahiert.

Mikrophotographien des porösen Polymeren von Beispiel 277 sind dargestellt in Abb. 23 und 24. Abb. 23 in 255facher Vergrößerung zeigt die mikrocellulare Struktur

des Polymers als leicht »blättrig« und mit relativ dicken Zellwänden im Vergleich z. B. zu Abb. 25.

poröser Polymer-Zwischenprodukte in der Form zylindrischer Blöcke mit einem Radius von etwa 31,75 mm (1,25 inch) und einer Dicke von etwa 12,7 mm (0,5 inch) aus Styrol-Butadien (»SBR«)-Gummi (1) und die damit verträglichen Flüssigkeiten, die dafür verwendbar sind, nach dem Standard-Herstellungsverfahren. Zusätzlich zu den angegebenen zylindrischen Blöcken wurden auch dünne Filme hergestellt. Die Einzelheiten der Herstellung und der Typ der wirksamen verwendbaren Flüssigkeit sind angegeben in Tabelle XII.

(1) SBR-Polymer mit folgenden Eigenschaften wurde verwendet: Reißfestigkeit, kg/cm², 218–323 (psi, 3100–4600); Bruchdehnung 880–1300; Rockwell-Härte, Shore A, 35–70.

(1) Ionomer-Harz mit den folgenden Eigenschaften wurde verwendet: Dichte, g/cm³, 0,939; Schmelzfluß-Index, Decigramm/Min., 4,4; Reißfestigkeit, kg/cm², 200 (psi, 2850); Streckgrenze, g/cm², 131,4 (psi, 1870); Dehnung, %, 580.

Beispiel 279

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 200° C, aus gleichen Teilen eines hochdichten Polyäthylenchloriertes Polyäthylen-Gemisches und 75% 1-Dodekanol. Das poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde zu einem Film mit einer Dicke von etwa 0,5–0,513 mm (20–25 mils) gegossen. Das HDPE und CPE wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiel 280

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 200° C, aus gleichen Teilen eines hochdichten Polyäthylen-Polyvinylchlorid-Gemisches und 75% 1-Dodekanol. Das so hergestellte Zwischenprodukt hatte etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Das HDPE und PVC wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiel 281

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsver-

fahren und durch Erhitzen auf 200° C aus gleichen Teilen eines hochdichten Polyäthylen/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer-Gemisches und 75% 1-Dodekanol. Das so hergestellte Zwischenprodukt hatte etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Das HDPE und ABS wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiele 282 bis 285

Beispiele 282 bis 285, zusammengefaßt in Tabelle XIV, veranschaulichen die Bildung homogener poröser Polymer-Zwischenprodukte in der Form zylindrischer Blöcke mit einem Radius von 31,75 mm (1,25 inch) und einer Dicke von etwa 50,8 mm (2 inch) aus gleichen Teilen eines niedrigdichten Polyäthylen/chloriertes Polyäthylen-Gemisches und den damit verträglichen Flüssigkeiten, die dafür verwendbar sind nach dem Standard-Herstellungsverfahren. In Beispiel 283 wurde die oben erwähnte Methode benutzt, aber das Zwischenprodukt wurde zu einem Film gegossen mit einer Dicke von etwa 0,5–0,513 mm (20–25 mils). Das LPDE und CPE wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Herstellung und der Typ der wirksamen funktionellen Flüssigkeit sind angegeben in Tabelle XIV.

Tabelle XIV

Beisp. Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	° C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
282	1-Dodekanol	75	200	—
283	Diphenyläther	75	200	PF
284	Diphenyläther	50	200	PF
285	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin	75	200	—

Beispiele 286 und 287

Die homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukte wurden hergestellt aus gleichen Teilen eines gering dichten Polyäthylen/Polypropylen-Gemisches und 75% N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin (Beisp. 286) und aus gleichen Teilen eines gering dichten Polyäthylen/Polypropylen-Gemisches und 50% N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin (Beispiel 287) nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 220° C für Beispiel 286 und 270° C für Beispiel 287. Beide porösen Polymer-Zwischenprodukte hatten etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke. Das LPDE und PP wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiel 288

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 200° C aus 50% N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin und 50% Polypropylen/Polystyrol-Gemisch (25% Teile Polypropylen). Die porösen Polymer-Zwischenprodukte hatten etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke. Das PP und PS wurden auch in vorher-

gehenden Beispielen verwendet.

Beispiel 289

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 200° C aus 75% 1-Dodekanol und gleichen Teilen eines Polypropylen/chloriertes Polyäthylen-Gemisches. Das poröse Polymer hatte etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 12,7 mm (0,5 inch) Dicke. Das PP und CPE wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiele 290 bis 300

Beispiele 290 bis 300 veranschaulichen den Konzentrations-Bereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der anwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus hochdichten Polyäthylen und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. In jedem Beispiel hatten die Zwischenprodukte etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Das HDPE wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Herstellung und einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle XV angegeben.

Tabelle XV

Beisp. Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen
290	95	275	sehr weich; keine feste Beschaffenheit; nicht verarbeitbar
291	90	—	sehr schmierig; auslaufende Flüssigkeit; obere Flüssigkeitsgrenze überschritten
292	80	250	schmierig
293	75	220	schmierig
294	70	250	hart, fest
295	65	220	—
296	60	250	hart, fest
297	55	220	—
298	50	240–260	hart, fest
299	40	260	hart, fest
300	30	200	hart, fest

Eine Mikrophotographie des porösen Polymeren von Beispiel 300 ist zu sehen in Abb. 19, 2000facher Vergrößerung.

Die Zellen sind nicht deutlich sichtbar bei dieser Vergrößerung. Abb. 19 kann verglichen werden mit Abb. 17 in 2475facher Vergrößerung, wo die Zellgröße auch sehr gering ist bei einer vergleichbaren Polymerkonzentration von 70%.

Beispiele 301 bis 311

Diese Beispiele veranschaulichen den Konzentrationsbereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der verwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukts aus gering dichtem Polyäthylen und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. In jedem Beispiel hatte das Zwischenprodukt etwa 12,7 mm (0,5 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Das LDPE wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Herstellung und einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle XVI angegeben.

Tabelle XVI

Beisp. Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen
301	95	275	sehr weich; keine feste Beschaffenheit; nicht verarbeitbar
302	90	— 240	sehr schmierig; auslaufende Flüssigkeit; obere Festigkeitsgrenze wurde überschritten
303	80	260	hart, fest
304	75	210	hart, fest
305	70	210	hart, fest
306	66	200	hart, fest

Beisp. Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen
307	60	280	hart, fest
308	50	280–290	hart, fest
309	40	285	hart, fest
310	30	285	hart, fest
311	20	280–300	hart, fest

15 Mikrophotographien der porösen Polymeren der Beispiele 303, 307 und 310 sind zu sehen in den Abbildungen 14–15 (in 250facher und 2500facher Vergrößerung vergleichsweise), 16 (in 2500facher Vergrößerung) und 17 (in 2475facher Vergrößerung). Die Abbildungen zeigen die abnehmende Zellgröße, von sehr groß (Abb. 15, 20% Polymer) zu sehr schmal (Abb. 17, 70% Polymer), mit zunehmendem Polymergehalt. Die relativ abgeflachten Zellwände des 20%igen Polymeren, Beispiel 303, sind vergleichbar dem Methylpenten-Polymeren (Abb. 22) und sind zu sehen in Abb. 14. Abb. 15 ist ein vergrößerter Ausschnitt der in Abb. 14 gezeigten Zellwände. Die mikrocellulare Struktur des porösen Polymeren ist in Abb. 16 zu beobachten.

Beispiele 312 bis 316

30 Beispiele 312 bis 316 veranschaulichen den Konzentrationsbereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der verwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukts aus gering dichtem Polyäthylen und Diphenyläther. In jedem Beispiel hatte das Zwischenprodukt etwa 12,7 mm (0,5 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Das LDPE wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet. Die Einzelheiten der Herstellung und einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle XVII angegeben.

Tabelle XVII

Beisp. Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen
312	90	185	sehr schmierig; keine feste Beschaffenheit; nicht verarbeitbar
313	80	185	sehr schmierig; nahe der oberen Flüssigkeitsgrenze aber noch zu verarbeiten
314	75	200	feucht, fest
315	70	190–200	leicht schmierig
316	60	200	hart, fest

Beispiele 317 bis 321

65 Beispiele 317 bis 321 veranschaulichen den Konzentrationsbereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der verwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukts aus gering dichtem Polyäthylen und 1-Hexadecen. In jedem Beispiel

69

hatte das Zwischenprodukt etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Das LDPE wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Herstellung und einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle XVIII angegeben:

Tabelle XVIII

Beisp. Nr.	% Flüss.	° C	Bemerkungen
317	90	180	gute Festigkeit
318	80	180	geringe Festigkeit, verarbeitbar
319	75	200	geringe Festigkeit, verarbeitbar
320	70	177	—
321	50	180	gute Festigkeit

Beispiele 322 bis 334

Diese Beispiele veranschaulichen den Konzentrationsbereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der verwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Zwischenproduktes aus Polypropylen und N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. In jedem Beispiel hatte das Zwischenprodukt 12,7 mm (0,5 inch) Dicke und 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser.

Zusätzlich wurden, wie angegeben, Filme hergestellt. Das PP wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Herstellung und einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle XIX angegeben.

Tabelle XIX

Beisp. Nr.	% Flüss.	° C	Bemerkungen	Dünner Film
322	90	200	ganz feucht	ja
323	85	200	—	—
324	80	200	fest	ja
325	75	180	trocken und hart	ja
326	70	200	—	ja
327	65	210	—	—
328	60	210	—	ja
329	50	200	—	ja
330	40	210	—	ja
331	36,8	175	weiß-kristallin	—
332	25	180	—	—
333	20	180	—	ja
334	15	180	—	—

Mikrophotographien der Beispiele 322, 326, 328, 330 und 333 sind zu sehen in Abbildungen 6 bis 10 (mit 1325facher, 1550facher 1620facher, 1450facher und 1250facher Vergrößerung).

Die extreme Blättrigkeit des 10% Polymer enthaltenen mikroporösen Polymeren zeigt Abb. 6, jedoch ist die mikrocelluläre Struktur noch erhalten. Diese Abbildungen zeigen die verringerte Zellgröße wenn die Polymermenge erhöht wird. Indessen ist die mikrocelluläre Struktur in jedem Beispiel erkennbar, trotz der geringen Zellgröße.

Beispiele 335 bis 337

Die Beispiele veranschaulichen den Konzentrationsbereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der anwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Polypropylen und Diphenyläther. In jedem Beispiel hatte das Zwischenprodukt etwa 12,7 mm (0,5 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Zusätzlich wurden, wie angegeben, auch dünne Filme hergestellt. Das PP wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken sind in Tabelle XX festgehalten:

Tabelle XX

Beisp. Nr.	% Flüss.	° C	Dünner Film
335	90	200	ja
336	80	200	ja
337	70	200	ja

Mikrophotographien des porösen Polymeren der Beispiele 335, 336 und 337 werden in den Fig. 11 (2000fache Vergrößerung), 12 (2059fache Vergrößerung) und 13 (1950fache Vergrößerung) dargestellt. Diese Figuren zeigen, daß sich bei Erhöhung der Polymerkonzentration die Porengröße verringert. Fig. 11 zeigt die glatten Zellwände, während die Fig. 12 und 13 die Zellen und verbindenden Poren darstellen. In jeder der Figuren ist die mikrocelluläre Struktur vorhanden.

Beispiele 338 bis 346

Diese Beispiele zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration, der zur Bildung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Styrol-Butadien-Gummi und N,N-Bis-(2-hydroxy)-Talgfettamin verwendet wird. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch). Wie bereits erwähnt, entstehen dünne Filme. Wie in vorhergehenden Beispielen wurde SBR verwendet. Die Einzelheiten der Darstellung und einige bezeichnende physikalische Charakteristiken werden in Tabelle XXI festgehalten:

Tabelle XXI

Beisp. Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen	Dünner Film
338	90	200	weich, jenseits der oberen Flüssigkeitsgrenze	ja
339	80	195	gummiartig	ja
340	75	195	gummiartig	ja
341	70	195	gummiartig	ja
342	60	200	gummiartig	ja
343	50	nicht referiert	gummiartig	ja
344	40	nicht referiert	gummiartig	ja
345	30	nicht referiert	gummiartig	ja
346	20	nicht referiert	gummiartig	ja

Mikrophotographien des Styrol-Butadien-Gummimikroporösen Polymeren der Beispiele 339–340 werden in den Fig. 20 (2550fache Vergrößerung) und 21 (2575fache Vergrößerung) dargestellt. Die Figuren zei-

gen die mikrozelluläre Struktur der mikroporösen Polymeren. Fig. 21 zeigt die Anwesenheit sphärischer Polymerablagerungen an den Zellwänden.

Beispiele 347 bis 352

Die Beispiele 347 bis 352 zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration, der zur Bildung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Styrol-Butadien-Gummi und Dekanol verwendet wird. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und

einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch). Wie bereits erwähnt, entstehen dünne Filme. Wie in vorhergehenden Beispielen wurde SBR verwendet. Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken werden in Tabelle XXII festgelegt.

Tabelle XXII

Beisp. Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen	Dünner Film
347	90	nicht referiert	jenseits der oberen Flüssigkeitsgrenze, nicht zu verarbeiten	–
348	80	190	gummiartig	ja
349	70	190	gummiartig	ja
350	60	190	gummiartig	ja
351	50	190	gummiartig	ja
352	40	nicht referiert	gummiartig	–

Beispiele 353 bis 356

Diese Beispiele zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration bei der Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Styrol-Butadien-Gummi und Diphenylamin. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe

von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch).

Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken werden in Tabelle XXIII festgehalten.

Tabelle XXIII

Beisp. Nr.	% Flüssigk.	°C	Bemerkungen
353	80	nicht referiert	–
354	70	200–210	–
355	60	215	–
356	50	200–210	–

Beispiele 357 bis 361

Die Beispiele 357 bis 361 zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration bei der Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus »Surlyn«-Harz, das in den vorhergehenden Beispielen benutzt wurde, und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch). Wie bereits erwähnt, entstehen dünne Filme.

Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken werden Tabelle XXIV festgehalten.

Tabelle XXIV

Beisp. Nr.	% Flüss.	° C	Dünner Film
357	70	190-195	ja
358	60	190	ja
359	50	nicht referiert	ja
360	40	nicht referiert	ja
361	30	nicht referiert	ja

Beispiele 362 bis 370

Diese Beispiele zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration, der zur Bildung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus »Surlyn«-Harz, wie es in vorstehenden Beispielen verwendet wurde, und Diphenyläther benutzt wird. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch). Wie bereits erwähnt, entstehen dünne Filme.

Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken werden in Tabelle XXV festgehalten.

Tabelle XXV

Beisp. Nr.	% Flüss.	° C	Dünner Film
362	90	207	ja
363	80	190	ja
364	70	200	ja
365	60	185	ja
366	50	nicht referiert	ja
367	40	nicht referiert	-
368	30	nicht referiert	-
369	20	nicht referiert	-
370	10	nicht referiert	-

Beispiele 371 bis 379

Die Beispiele 371 bis 379 zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration, der zur Bildung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus einem »Surlyn«-Harz, wie es in vorstehenden Beispielen verwendet wurde, und Dibutylphthalat benutzt wird. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von etwa 63,5 mm (2,5 inch).

Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken werden in Tabelle XXVI festgehalten.

Tabelle XXVI

Beisp. Nr.	% Flüss.	° C	Bemerkungen
371	90	220	-
372	80	208	-
373	70	195	-
374	60	200	-
375	50	200	-
376	40	nicht referiert	-
377	30	nicht referiert	-
378	20	nicht referiert	-
379	10	nicht referiert	-

Beispiele 380 bis 384 zum Stande der Technik

Die Beispiele 380 bis 384 sind Nacharbeitungen verschiedener Kompositionen des Standes der Technik, welche eine unterschiedliche physikalische Struktur zu denen der vorliegenden Erfindung zeigen.

Beispiel 380

Ein poröses Polymer wurde in Übereinstimmung mit dem Verfahren aus Beispiel 1 der US-Patentschrift 33 78 507 hergestellt und ebenso modifiziert, um ein Produkt mit physikalischer Integrität zu erhalten und um eine Seife als wasserlösliches anionisches oberflächenaktives Mittel zu verwenden, an Stelle von Natrium-bis(2-äthylhexyl)sulfosuccinat.

In einem von innen erhitzten Brabender-Plasti-Cor-Mischer werden 33 1/2 Gew.-Teile Polyäthylen und 66 2/3 Gew.-Teile Ivory-Seifenflocken bei einer Maschinen-Temperatur von ungefähr 175° C (350° F) gemischt bis eine homogene Mischung erzielt war. Das Material wurde dann formgepreßt mit einer Gunimi-Typ-Preßform, die einen 63,5 mm (2,5 inch) und 127 mm (5,0 inch) Hohlraum eine Tiefe von 0,5 mm (20 mils) aufweist, und zwar bei einer Temperatur von ungefähr 175° C (350° F) und einem Druck von 2500 kg/cm² (36 000 psi). Die erhaltenen Proben werden ungefähr 3 Tage in einem langsam fließenden Leitungswasserstrom gewaschen. Anschließend erfolgt die Wäsche durch Tauchen in 8 Bädern mit destilliertem Wasser in je einer ungefähr einstündigen Periode. Die erhaltenen Proben erhalten noch etwas Seife und zeigen schlechtere Gebrauchseigenschaften.

Die Fig. 47 und 48 sind Mikrophotographien des Produkts des Beispiels 380 mit 195facher bzw. 2000facher Vergrößerung. Das Produkt zeigt offensichtlich eine relativ uneinheitliche Polymerstruktur, die weder ausgeprägte zelluläre Hohlräume noch untereinander verbindende Poren aufweist.

Beispiel 381

Ein poröses Polymer wurde in Übereinstimmung mit dem Verfahren aus Beispiel 2, Probe D, der US-Patentschrift 33 78 507 hergestellt und so modifiziert, um ein Produkt mit einer gewissen Gebrauchsfestigkeit zu erhalten.

In einem von innen erhitzten Brabender-Plasti-Cor-Mischer werden 75 Teile Seifenflocken und 25 Teile Polyäthylen gemischt. Man arbeitet bei einer Maschi-

temperatur von ungefähr 175° C (350° F) und einer Probentemperatur von 165° C (330° F) bis eine homogene Mischung gebildet ist. Das Material wird dann in einer 1-Unzen-Watson-Stillman-Spritzguß-Vorrichtung mit einem Hohlraum-Durchmesser von 50 mm (2 inch) und einer Tiefe von 0,5 mm (20 mils) spritzgußverformt. Die erhaltenen Proben werden ungefähr 3 Tage in einem langsam fließenden Leitungswasser-Strom kontinuierlich gewaschen. Anschließend erfolgt die Wäsche durch Tauchen in einer ungefähr je einstündigen Periode in 8 Wasserbädern mit destilliertem Wasser. Die erhaltenen Proben enthalten noch etwas Seife. Die Fig. 45 und 46 sind Mikrophotographien des Produktes aus Beispiel 381 in 240facher bzw. 2400facher Vergrößerung. Das Produkt dieses Beispiels hat nicht die typische zelluläre Struktur der vorliegenden Erfindung, wie man aus der Mikrophotographie entnehmen kann.

Beispiel 382

In Übereinstimmung mit dem Verfahren in Beispiel 3, Probe A, der US-Patentschrift 33 78 507 wird ein poröses Polymer hergestellt.

In einem von innen erhitzten Brabender-Plasticorder-Mischer werden 25 Teile Polypropylen und 75 Teile Seifenflocken gemischt. Man arbeitet bei einer Maschinentemperatur von ungefähr 165° C (330° F) bis eine homogene Mischung gebildet wird. Das Material wird dann formgepreßt mit einer Gummityp-Preßform. Es wurde festgestellt, daß die erhaltene Probe eine sehr geringe Festigkeit aufweist. Ein Anteil der erhaltenen Probe wird kontinuierlich ungefähr 3 Tage in einem langsam fließenden Leitungswasser-Strom gewaschen. Anschließend erfolgt die Wäsche durch Tauchen in ungefähr je einstündiger Periode in 8 Wasserbädern mit destilliertem Wasser. Das gewaschene Produkt weist extrem schlechte Gebrauchseigenschaften auf.

Die Fig. 51 und 52 sind Mikrophotographien des Produktes aus Beispiel 382 bei einer 206fachen bzw. 2000fachen Vergrößerung. Die Mikrophotographien zeigen, daß das Produkt keine zelluläre Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung aufweist.

Beispiel 383

Das Verfahren des Beispiels 3, Probe A, der US-Patentschrift 33 78 507 wurde modifiziert, um ein Produkt mit verbesserten Gebrauchseigenschaften zu erhalten.

In einer offenen 2-Walzen-Gummimühle werden 25 Teile Polypropylen und 75 Teile Seifenflocken ungefähr 10 Minuten lang bei einer Temperatur von ungefähr 176,67° C gemischt bis eine homogene Mischung gebildet wird. Das Material wird dann spritzgußverformt mit einer 1-Unzen-Watson-Stillmann-Spritzgußmaschine mit einem Form-Hohlraum-Durchmesser von 50 mm und einer Tiefe von 0,5 mm (20 mils). Die erhaltene Probe wird kontinuierlich ungefähr 3 Tage in einem langsam fließenden Leitungswasserstrom gewaschen. Anschließend erfolgt die Wäsche durch Tauchen in 8 Wasserbädern mit destilliertem Wasser, und zwar pro Bad in einer ungefähr einstündigen Periode. Die erzielte Probe enthält noch etwas Seife. Es wurde festgestellt, daß das Produkt fester ist als das Produkt aus Beispiel 382.

Die Fig. 49 und 50 sind Mikrophotographien des Produktes aus Beispiel 383 in einer 195fachen bzw. 2000fachen Vergrößerung. Die unregelmäßigen Formen in der Mikrophotographie sind deutlich zu unter-

scheiden gegenüber der Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 384

Ein poröses Polymer wurde hergestellt gemäß Beispiel II der US-Patentschrift 33 10 505 und modifiziert, um eine verbesserte homogene Mischung des Materials zu erhalten.

In einem von innen beheizten Brabender-Plasticorder-Mischer werden 40 Teile Polyäthylen und 60 Teile Polymethylmethacrylat ungefähr 10 Minuten lang bei einer Maschinentemperatur von ca. 175° C (350° F) gemischt bis eine homogene Mischung gebildet ist. Das Material wird dann auf einer Kaltmühle ausgewalzt und darauffolgend in einer erhitzten 4-Inch-Rundpresse mit einer Tiefe von 0,5 mm (20 mils) und 30 Tonnen Druck ungefähr 10 Minuten lang preßverformt. Die erhaltene Masse wird für die Dauer von 48 Stunden in einem groben Extraktor mit Aceton extrahiert.

Die Fig. 53 und 54 stellen Mikrophotographien des Produktes des Beispiels 384 in 205facher bzw. 2000facher Vergrößerung dar.

Die nicht einheitliche Struktur, dargestellt in den Mikrophotographien, ist leicht zu unterscheiden gegenüber der einheitlichen Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung.

Physikalische Kennzeichnung der Beispiele 225 und 358

Um ein quantitatives Verständnis für die homogene Struktur der vorliegenden Erfindung zu bekommen, wurden einige Proben des mikroporösen Materials und gewisse Proben des Standes der Technik auf einem Aminco-Quecksilber-Intrusions-Porosimeter analysiert. Die Fig. 30 und 31 sind Quecksilber-Intrusions-Kurven eines 38,1 mm Blocks (one-half-inch) des Beispiels 225, welcher hergestellt wurde mit 25% Polypropylen und 75% N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. Fig. 32 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve eines 152,4 mm (6 inch) Blocks des Beispiels 255. Alle Quecksilber-Intrusions-Kurven werden an einem halblog-Schaubild gezeigt mit den äquivalenten Porengrößen, die auf der log-Skalen-Abszisse gezeigt werden. Die Fig. 30 bis 32 zeigen die typische enge Verteilung der Porengröße in dem Material der gegenwärtigen Erfindung. Es wurde festgestellt, daß die 38,1 mm (one-half-inch)-Probe des Beispiels 225 einen leeren Raum von ungefähr 76% und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,5 Mikron hat und der 152,4 mm Block (6 inch) einen leeren Raum von ungefähr 72% und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,6 Mikron aufweist.

Fig. 33 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve des Produktes aus Beispiel 358, welches hergestellt wurde mit 40% Polypropylen und 60% N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. Fig. 33 zeigt, daß die Probe die typische enge Porengrößenverteilung aufweist. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 60% und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,15 µm aufweist.

Es ist wirklich offenbar, daß die Kompositionen dieser Erfindung solche Porengrößenverteilung besitzen, daß wenigstens 80% der im Material vorhandenen Poren innerhalb nicht mehr als 1 Dekade auf der Abszisse der Quecksilber-Intrusionskurve liegen. Die Porengrößenverteilung der Kompositionen muß somit als »eng« bezeichnet werden.

Physikalische Kennzeichnung der im Handel befindlichen Materialien des Standes der Technik

Beispiel 385

Das Material dieses Beispiels ist ein handelsübliches mikroporöses Polypropylen. Fig. 34 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve der Probe, die eine große Anzahl von Poren im Bereich von 70 bis 0,3 Mikron zeigt. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 35% aufweist und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,15 Mikron hat.

Beispiel 386

Das Material dieses Beispiels ist ein handelsübliches mikroporöses Polyvinylchlorid. Fig. 35 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve einer Probe und zeigt eine sehr breite Verteilung der Porengröße. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 75% hat und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,16 μm .

Beispiel 387

Das Material dieses Beispiels ist ein weiteres handelsübliches poröses Polyvinylchlorid. Fig. 36 ist eine Quecksilber-Intrusionskurve der Probe und zeigt eine sehr weite Porengrößenverteilung. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 80% und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,2 μm aufweist.

Beispiel 388

Das Material dieses Beispiels ist ein handelsübliches mikroporöses Polypropylen. Fig. 37 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve der Probe und zeigt eine sehr breite Verteilung extrem kleiner Zellen sowie auch eine Verteilung sehr große Zellen. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 12% und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 1 μm aufweist.

Beispiel 389

Das Material dieses Beispiels ist ein handelsübliches mikroporöses Polyvinylchlorid. Fig. 38 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve der Probe und zeigt eine relativ enge Verteilung im Bereich von 0,5 bis 2 μm sowie eine Anzahl von Zellen kleiner als 0,5 μm . Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 72% und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 1,5 μm aufweist.

Beispiel 390

Das Material dieses Beispiels ist ein handelsübliches mikroporöses Cellulose-Triacetat. Fig. 39 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve der Probe und zeigt eine breite Porengrößen-Verteilung bis zu ungefähr 0,1 μm . Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 82% und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,2 μm aufweist.

Beispiel 391

Das Material dieses Beispiels ist ein handelsübliches mikroporöses Acrylnitril-Polyvinylchlorid-Copolymer. Fig. 40 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve der Probe und zeigt eine breite Porengröße-Verteilung. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 64% und eine durchschnittliche Porengröße von

Physikalische Kennzeichnung des Standes der Technik

Beispiele 380 bis 384

Die Produkte des Standes der Technik, Beispiele 380 bis 384, wurden ebenfalls durch Quecksilber-Intrusion analysiert. Die Fig. 41 bis 43 sind Quecksilber-Intrusions-Kurven und zeigen die breite Porengröße-Verteilung der entsprechenden Beispiele 381, 380 und 383. Fig. 44 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve des Produktes aus Beispiel 384 und zeigt eine Anzahl von Poren im Bereich von 45 bis 80 μm sowie eine Anzahl extrem kleiner Poren. Es wurde festgestellt, daß die Produkte der Beispiele 380, 381, 383 und 384 einen leeren Raum von ungefähr 54, 46, 54 und 29% und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,8; 1,1; 0,56 und 70 μm aufweisen.

Beispiele 392 bis 399

Diese Beispiele erläutern den Konzentrationsbereich der polymerverträglichen Flüssigkeit, der zur Bildung des homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Polymethylmethacrylat und 1,4-Butandiol dient, indem das Standardherstellungsverfahren verwendet wird. In jedem Beispiel hatte das gebildete Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch). Die Einzelheiten der Herstellung sind dargestellt in der Tabelle XXVII:

Tabelle XXVII

Beisp. Nr.	% Flüss.	°C
392	90	215
393	85	225
394	80	225
395	70	210
396	60	229
397	50	230
398	40	229
399	30	225

Das 1,4-Butandiol wurde aus dem Produkt des Beispiels 395 entfernt, und es wurde festgestellt, daß die erzielte Struktur die Zellstruktur der vorliegenden Erfindung ist. Dies ist zu ersehen aus Fig. 61, welche das mikroporöse Produkt bei einer 5000fachen Vergrößerung zeigt. Das gleiche Polymer-Flüssigkeitssystem wie aus Beispiel 394 wurde auch in Geschwindigkeiten bis zu 4000° C pro Minute gekühlt und immer noch die zelluläre Struktur der vorliegenden Erfindung erhalten.

Beispiel 400

Das poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde unter Verwendung des Standard-Herstellungsverfahrens hergestellt und durch Erhitzen von 30% Polymethylmethacrylat (wie in den vorhergehenden Beispielen verwendet) und 70% Laurinsäure auf 175° C, und unter Abkühlen wurde das poröse Polymer-Zwischenprodukt gebildet. Die Laurinsäure wurde aus dem erhaltenen Zwischenprodukt entfernt, um die mikroporöse zelluläre Struktur der vorliegenden Erfindung zu erzielen.

Beispiel 401

Das poröse Polymer-Zwischenprodukt (hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren) wird durch

Erhitzen von 30% Nylon-II und 70% Äthylencarbonat auf 218° C und durch Abkühlen der erzielten Lösung zur Bildung des porösen Polymer-Zwischenproduktes hergestellt. Das Äthylencarbonat wird aus dem Zwischenprodukt entfernt, und es wurde festgestellt, daß das erhaltene mikroporöse Polymer die zelluläre Struktur der vorliegenden Erfindung aufweist.

Beispiel 402

Das poröse Polymer-Zwischenprodukt (hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren) wird durch Erhitzen von 30% Nylon-II, wie es im vorherigen Beispiel verwendet wurde, und 70% 1,2-Propylencarbonat gebildet, welches aus dem Zwischenprodukt entfernt wird. Das erhaltene mikroporöse Polymer zeigt die zelluläre Struktur der vorliegenden Erfindung.

Beispiele 403 bis 422

Die Beispiele 403 bis 422 demonstrieren die Bildung des porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Polymer/Flüssigkeitssystemen, die unterschiedliche Mengen an Nylon-II enthalten, so wie Tetramethylensulfon. Diese enthalten annähernd 2,5% Wasser. Die verschiedenen Konzentrationen werden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und von unterschiedlichen Lösungstemperaturen abgekühlt. Aus der Tabelle XXVIII ist zu erkennen, daß im allgemeinen durch wachsende Kühlungsgeschwindigkeiten und ansteigende Konzentration des Polymeren eine Verminderung der Zellgrößen erzielt wird.

Tabelle XXVIII

Beisp. Nr.	% Flüss.	T° C	Kühlungs- geschwin- digkeit ° C/Min.	Zellengröße (Mikrons)
403	90	195	20	10
404	80	198	5	15
405	80	198	20	14
406	80	198	40	9
407	80	198	80	5,5
408	70	200	5	11
409	70	200	20	5
410	70	200	40	6,5
411	70	200	80	6,5
412	60	205	5	5
413	60	205	20	4,5
414	60	205	40	4
415	60	205	80	3,5
416	50	210	20	3
417	50	210	40	1,5
418	50	210	80	2
419	60	212	20	—
420	70	215	20	—
421	80	217	20	—
422	90	220	20	—

Die vorstehende Tabelle XXVIII zeigt also, daß bei Konzentrationen von 40% bis 10% Flüssigkeit keine sichtbare Porosität auftritt, wenn das System mit 20° C (pro Minute) abgekühlt wurde. Solche Resultate sind im voraus aus Fig. 62 zu erkennen. Diese Figur zeigt die Schmelzkurve für den Nylon-II/Tetramethylensulfon-Konzentrationsbereich sowie die Kristallisationskurven

aus Fig. 62 ersichtlich, daß bei 20° C pro Minute Kühlungsgeschwindigkeit das 40% Flüssigkeit enthaltende System nicht in den im wesentlichen flachen Teil der Kristallisationskurve fällt und daher nicht geeignet ist, die gewünschte mikroporöse Struktur zu bilden. Fig. 63 ist eine Mikrophotographie bei 2000facher Vergrößerung von Beispiel 409, welche die typische Zellstruktur der Beispiele 403 bis 418 zeigt.

Beispiel 423

Das poröse Polymer-Zwischenprodukt (hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren) wird durch Erhitzen von 30% Polycarbonat mit 70% Menthol auf eine Temperatur von 206° C und durch Köhlen erstellt, wobei sich das poröse Polymer-Zwischenprodukt bildet. Das Menthol wird extrahiert, wodurch man eine mikroporöse Struktur, wie in Fig. 64 gezeigt, erhält. Fig. 64 ist eine Mikrophotographie des Produktes dieses Beispiels bei 2000facher Vergrößerung.

Beispiel 424

Dieses Beispiel demonstriert die Bildung einer mikroporösen Zellstruktur gemäß vorliegender Erfindung aus Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxyd.

Das homogene mikroporöse Polymer-Zwischenprodukt wird hergestellt aus 30% des besagten Polyphenylenoxyd und 70% N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin durch Erhitzen auf eine Lösungstemperatur von 275° C. Das Zwischenprodukt wurde nach dem Standardverfahren gebildet. Die Flüssigkeit wird aus dem Zwischenprodukt entfernt, und die erzielte zelluläre Struktur der vorliegenden Erfindung ist in Fig. 65 dargestellt, die eine Mikrophotographie des Produktes dieses Beispiels in 2000facher Vergrößerung zeigt.

Beispiel 425

Dieses Beispiel demonstriert die Bildung eines nicht-zellulären Produktes dieser Erfindung durch Abkühlen einer homogenen Lösung aus 40% Polypropylen (gemäß vorherige Beispiele) und 60% Dibutylphthalat. Diese Lösung wird auf ein Kühlband mit einer Dicke von ungefähr 0,25 mm (10 Mil) extrudiert, wobei die Kühlungsgeschwindigkeit bei mehr als 2400° C/min liegt.

Vor dem Extrudieren der Lösung auf das Band wird auf die Oberfläche ein Quantum Dispersol aufgetragen. Die Flüssigkeit wird von dem erhaltenen Film entfernt, und man erhält ein nicht-zelluläres mikroporöses Produkt, wie in Fig. 65 gezeigt. Diese ist eine Mikrophotographie des Produktes aus diesem Beispiel in 2000-facher Vergrößerung.

Beispiel 426

Dieses Beispiel demonstriert die Bildung eines nicht-zellulären Produktes der Erfindung durch Köhlen einer homogenen Lösung aus 25% Propylen (gemäß vorheriger Beispiele) und 75% N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin in derselben Weise wie Beispiel 425. Die Flüssigkeit wird von dem erhaltenen Film entfernt, und es entsteht ein nicht-zelluläres Produkt. Siehe Fig. 67, die eine Mikrophotographie des Produktes dieses Beispiels mit 2000facher Vergrößerung darstellt.

Die Produkte der Beispiele 425 und 426 wurden mit einem Quecksilber-Intrusionsporosimeter analysiert, und ihre jeweiligen Intrusionskurven sind in den Fig. 68 und 69 dargestellt. Es ist augenscheinlich, daß beide Produkte allgemein enge Porengrößen-Verteilungen haben, aber das Produkt des Beispiels 426 zeigt eine engerere Verteilung als das Produkt des Beispiels 425. So

hat das Produkt von Beispiel 425 einen berechneten S-Wert von 24,4, während das Produkt aus Beispiel 426 einen errechneten S-Wert von nur 8,8 hat.

Die durchschnittliche Porengröße des Beispiels 425 ist sehr klein, nämlich 0,096 µm, während die durchschnittliche Porengröße des Produktes von Beispiel 426 0,589 µm beträgt. Um die Einzigartigkeit der zellförmigen Kompositionen gemäß der vorliegenden Erfindung klarzustellen, wird eine Anzahl solcher mikroporösen Produkte nach dem Standard-Herstellungsverfahren

hergestellt und die Einzelheiten hierzu in den Beispielen 427 bis 457 in Tabelle XXIX zusammengefaßt. Die Produkte dieser Beispiele werden durch Quecksilber-Intrusionsporositätsanalyse analysiert, um ihren jeweiligen durchschnittlichen Porendurchmesser und den S-Wert zu bestimmen. Durch ein Scanning Electronenmikroskop wird die durchschnittliche Zellgröße S bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle XXX aufgeführt.

Tabelle XXIX

Beisp. Nr.	Polymer	Flüssigkeit	% Hohlraum	Lösungstemp. °C
427	Polypropylen	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin	75	180
428	Polypropylen	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin	60	210
429	Polypropylen	Diphenyläther	90	200
430	Polypropylen	Diphenyläther	80	200
431	Polypropylen	Diphenyläther	70	200
432	Polypropylen	1,8-Diaminooctan	70	180
433	Polypropylen	Phenylsalicylat	70	240
434	Polypropylen	4-Bromdiphenyläther	70	200
435	Polypropylen	Tetrabromäthan	90	180
436	Polypropylen	N-Octyldiäthanolamin	75	-
437	Polypropylen	N-Hexyldiäthanolamin	75	260
438	Polypropylen	Salicylaldehyd	70	185
439	Polyäthylen m. niedriger Dichte	Hexansäure	70	190
440	Polyäthylen m. niedriger Dichte	1-Oktanol	70	178
441	Polyäthylen m. niedriger Dichte	Dibutylsebacat	70	238
442	Polyäthylen m. niedriger Dichte	Phosclere EC-53 (vgl. Bsp. 178)	70	191
443	Polyäthylen m. niedriger Dichte	Dicapryladipat	70	204
444	Polyäthylen m. niedriger Dichte	Diisooctylphthalat	70	204
445	Polyäthylen m. niedriger Dichte	Dibutylphthalat	70	290
446	Polyäthylen m. hoher Dichte	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin	80	250
447	Polystyrol	1-Dodekanol	75	220
448	Polystyrol	1,3-Bis(4-Piperidin)-propan	70	186
449	Polystyrol	Diphenylamin	70	235
450	Polystyrol	N-Hexyldiäthanolamin	75	260
451	Polystyrol	Phosclere P315C (vgl. Bsp. 25)	70	270
452	Polymethylmethacrylat	1,4-Butandiol	70	-
453	Polymethylmethacrylat	1,4-Butandiol	85	-
454	Surlyn	Diphenyläther	70	185-207
455	Surlyn	Dibutylphthalat	70	195
456	Noryl	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin	75	250
457	Nylon-11	Äthylencarbonat	70	-

Tabelle XXX

Beisp. Nr.	C	P	C/P	S	log C/P	log S/C
427	5,0	0,520	9,6	2,86	0,982	-0,243
428	3,18	0,112	28,4	5,0	1,45	0,197
429	22,5	11,6	1,94	4,52	0,288	-0,697
430	6,49	0,285	22,8	27,1	1,36	0,621
431	6,72	0,136	49,4	7,01	1,69	0,0183
432	13,0	0,498	26,1	2,36	1,42	-0,741
433	13,8	0,272	50,7	4,29	1,71	-0,507
434	3,35	0,137	24,5	5,25	1,39	0,195
435	15,4	0,804	19,2	5,13	1,28	-0,477
436	16,6	0,850	19,5	2,52	1,29	-0,819
437	20,0	0,631	31,7	2,51	1,50	-0,901
438	7,9	0,105	75,2	3,22	1,88	-0,390
439	7,5	1,16	6,47	8,62	0,811	0,0604
440	6,8	1,00	6,8	3,53	0,833	0,285
441	5,85	0,636	9,20	6,07	0,964	0,0160
442	3,40	0,512	6,64	5,30	0,822	0,193
443	5,0	0,871	5,74	8,21	0,759	0,215
444	4,75	0,631	7,53	3,54	0,877	-0,128
445	7,8	1,18	6,61	3,82	0,820	-0,310
446	34,5	0,696	49,6	4,34	1,70	-0,900
447	28,2	1,88	15,0	3,40	1,18	-0,919
448	1,08	0,0737	14,7	2,87	1,17	0,424
449	6,65	0,631	10,5	63,5	1,02	0,980
450	7,4	0,164	45,1	3,74	1,65	-0,296
451	1,4	0,151	9,27	2,26	0,967	0,208
452	9,2	0,201	45,8	3,68	1,66	-0,398
453	114	10,3	11,1	5,19	1,05	-1,34
454	6,8	0,631	10,8	2,13	1,03	-0,504
455	5,6	0,769	7,28	2,09	0,862	-0,428
456	19,0	0,179	106	2,74	2,03	-0,841
457	5,8	0,372	15,6	7,56	1,19	0,112

Tabelle XXXI

Beisp. Nr.	Stand der Technik- Beschreibung	Polymer-Type
458	Celgard 3501	Polypropylen
459	Amerace A-30	Polyvinylchlorid
460	Porex	Polypropylen
461	Millipore EG	cellulosisch
462	Mitricel GA-8	cellulosisch
463	Sartorius SM 12807	Polyvinylchlorid
464	Millipore HAWP	cellulosisch
465	Millipore G5WP 04700	cellulosisch
466	Millipore VMWP 04700	cellulosisch
467	Amicon SUMOS	cellulosisch
468	Celgard 2400	Polypropylen
469	Millipore SMWP 04700	Polyvinylchlorid
470	Celgard 2400	Polypropylen
471	Produkt aus Beisp. 381	Polyäthylen
472	Produkt aus Beisp. 380	Polyäthylen
473	Produkt aus Beisp. 383	Polypropylen
474	Produkt aus Beisp. 384	Polyäthylen

Tabelle XXXII

Beisp. Nr.	C	S	log S/C
458	0,04 ^{*)}	2,32	1,76
559	0,3	138	2,66
460	186	2,41	-1,89
461	0,2 ^{*)}	26,3	1,85
462	0,2 ^{*)}	9,14	1,66
463	0,2 ^{*)}	31,5	2,2
464	0,8 ^{*)}	2,94	0,565
465	0,22 ^{*)}	1,64	0,872
466	0,05 ^{*)}	5,37	2,03
467	2,10 ^{**)}	61,8	1,79
468	0,02 ^{*)}	5,08	2,40
469	5 ^{*)}	1,55	-0,509
470	0,04 ^{*)}	5,64	2,15
471	1,1 ^{**)}	11,5	1,019
472	0,8 ^{**)}	17,5	1,34
473	0,56	16,8	1,477
474	70	1,34	-1,718

^{*)} Aus Produkt Information.

^{**)} Aus Quecksilber-Intrusion.

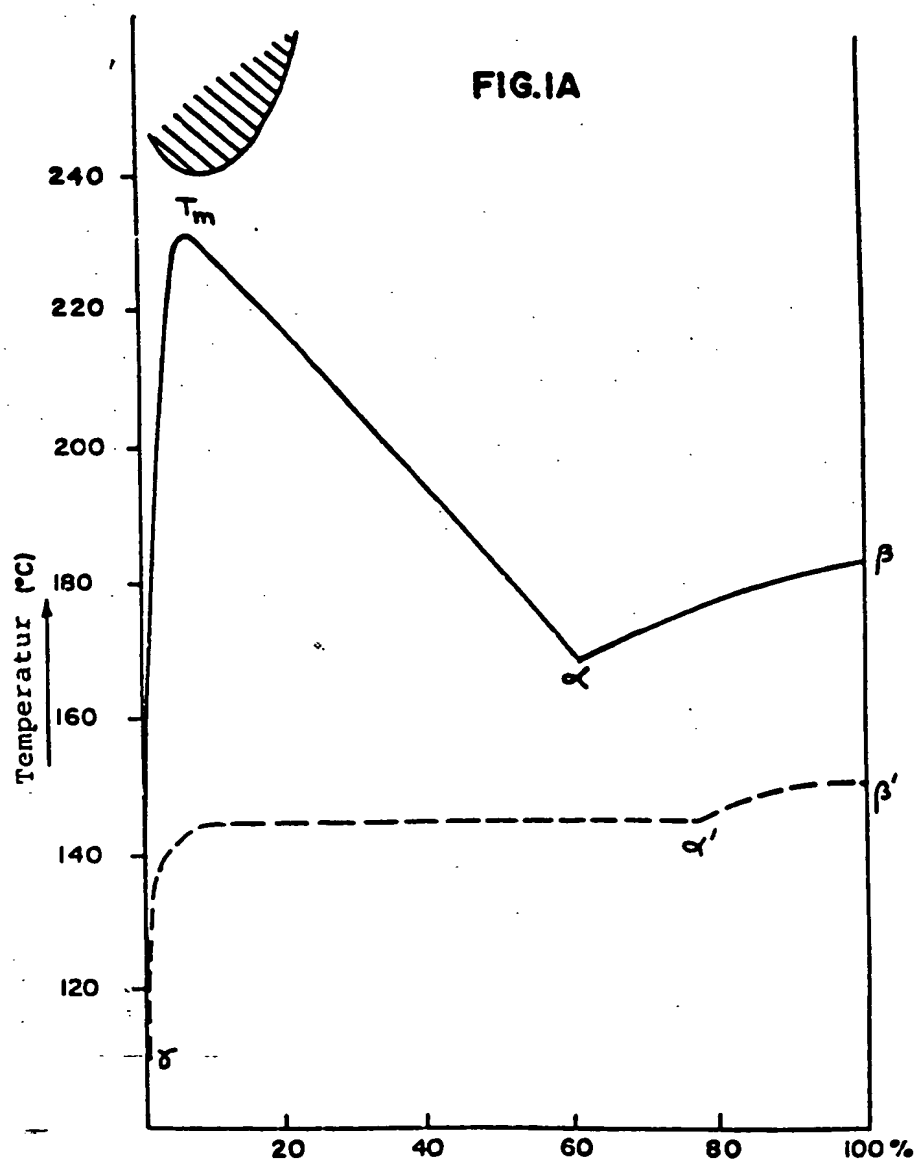
Die in den Tabellen XXIX bis XXXII aufgeführten Daten sind in Fig. 70 zusammengefaßt, die eine Darstellung des log S/C gegen den log C/P beinhaltet. Aus

der Fig. 70 ist ersichtlich, daß die zelluläre Struktur der vorliegenden Erfindung definiert werden kann mit einem log C/P von 0,2 bis 2,4 und einem log S/C von -1,4 bis 1,0. Das üblichere Polymer wird einen log C/P von 0,6 bis 2,2 und einen log S/C von -0,6 bis 0,4 haben.

Somit ist zu erkennen, daß die vorliegende Erfindung ein einfaches Verfahren bereitstellt, mikroporöse Polymere aus beliebigen synthetischen thermoplastischen Polymeren herzustellen, und zwar in weit variierenden Dicken und Formen. Die mikroporösen Polymeren dürften eine einzigartige mikrozelluläre Konfiguration besitzen und sind in jedem Fall durch Porendurchmesser mit relativ enger Größenverteilung gekennzeichnet. Diese Strukturen werden erstens gebildet durch die Auswahl einer Flüssigkeit, die mit dem Polymeren verträglich ist - d. h. eine homogene Lösung mit dem Polymeren bildet - und aus dem Polymeren nach Abkühlen wieder entfernt werden kann. Weiterhin durch die Auswahl der Flüssigkeitsmenge und die Durchführung der Abkühlung der Lösung in einer Weise, die gewährleistet, daß die gewünschte mikroporöse Polymer-Konfiguration erzielt wird.

Es ist also zu erkennen, daß die vorliegende Erfindung auch mikroporöse Polymerprodukte bereitstellt, die eine relativ große Anzahl funktionell verwendbarer Flüssigkeiten aufweist, wie zum Beispiel Polymerzusatzmittel, und sich wie Festkörper verhalten. Diese Produkte können vorteilhaft auf verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt werden, z. B. in Grundmischungen.

Hierzu 33 Blatt Zeichnungen



Konzentration

Kurve der Erstarrungspunkt
 Depressionsphase



FIG. 2

FIG. 3

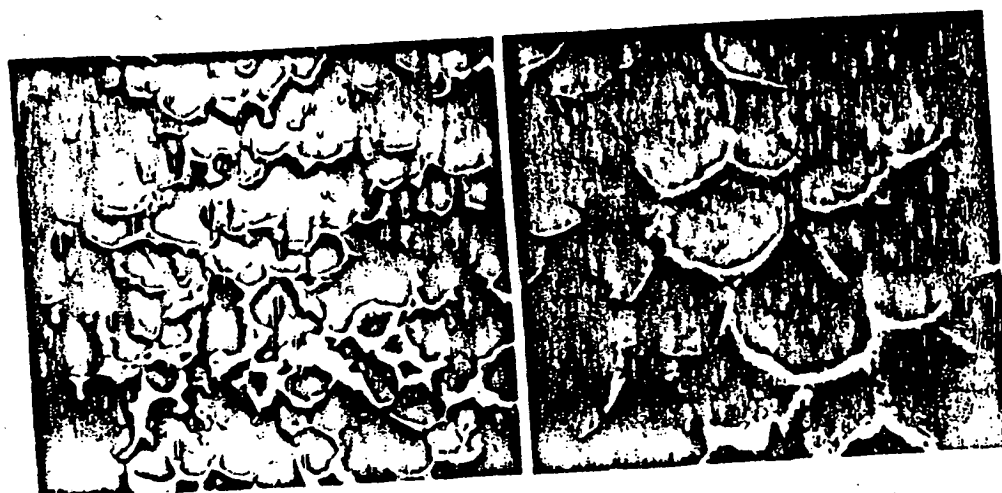


FIG. 4

FIG. 5



FIG. 6

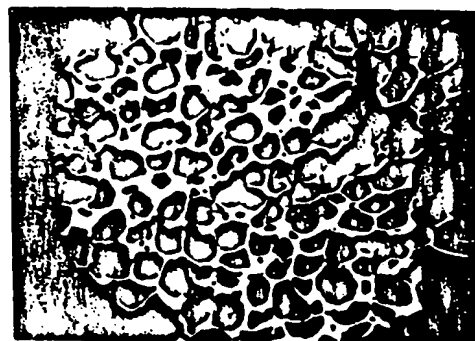


FIG. 7



FIG. 8



FIG. 9

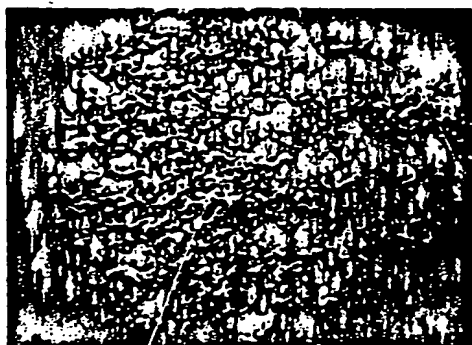


FIG. 10



FIG. 11



FIG. 12



FIG. 13



FIG. 14

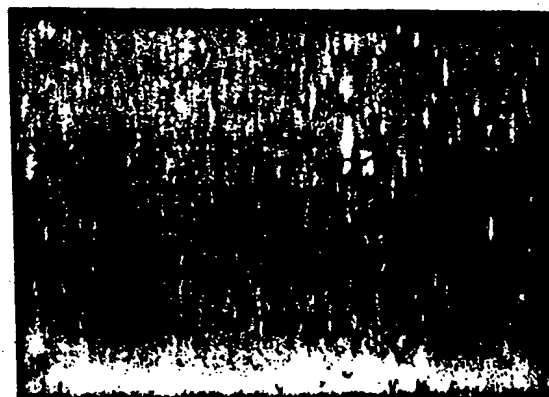


FIG. 15



FIG. 16



FIG. 17



FIG. 18



FIG. 19

ZEICHNUNGEN BLATT 8

Nummer: 27 37 745
Int. Cl.³: C 08 J 9/28
Veröffentlichungstag: 22. März 1984



FIG. 20



FIG. 21



FIG. 22



FIG. 23



FIG. 24



FIG. 25

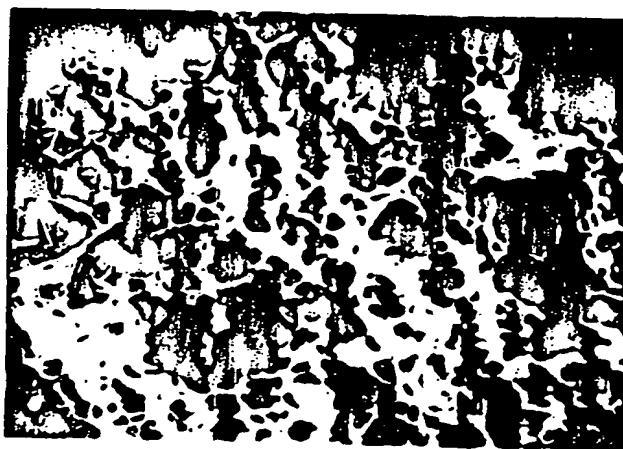


FIG. 26

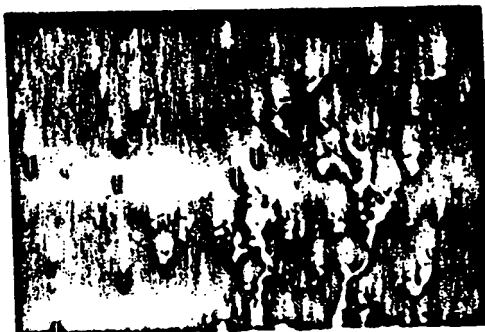


FIG. 27



FIG. 28



FIG. 29

Fig. 30.

Äquivalenter Porendurchmesser (μm) = 175/PSI
 • 175/

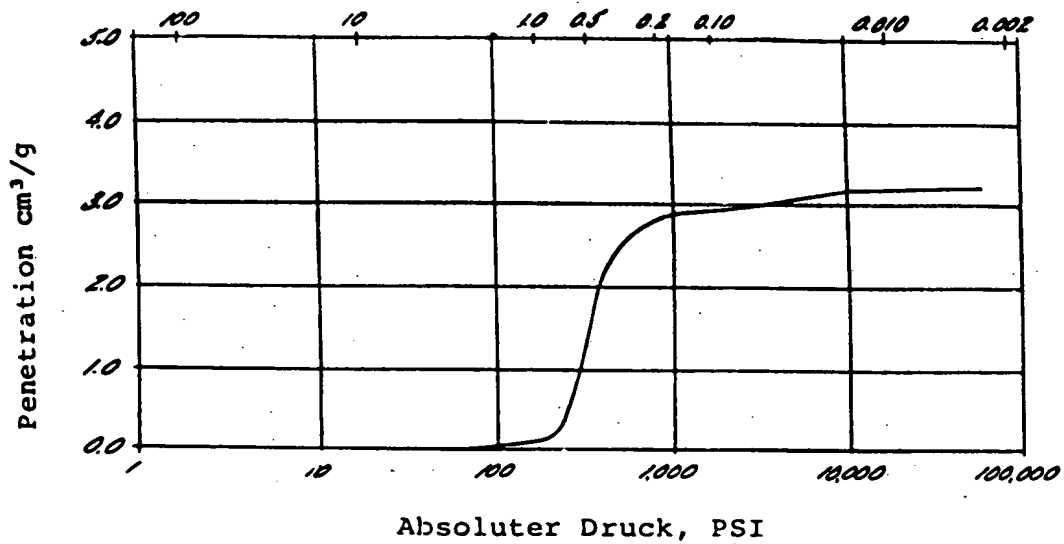


Fig. 31.

Äquivalenter Porendurchmesser (μm) = 175/PSI
 • 175/

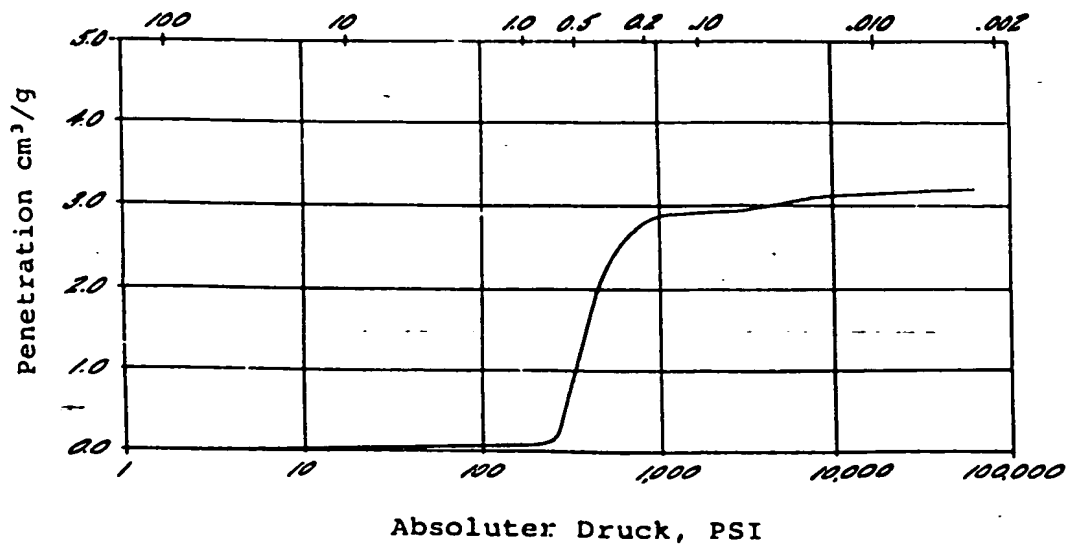


Fig. 32.

Äquivalenter Porendurchmesser (μm) = 175/PSI
 • 175/

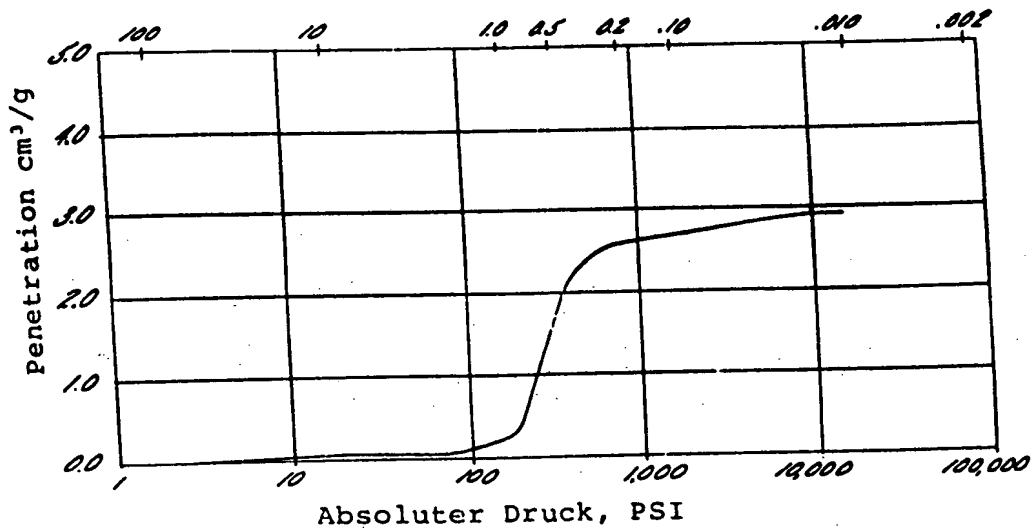


Fig. 33.

Äquivalenter Porendurchmesser (μm) = 175/PSI
 • 175/

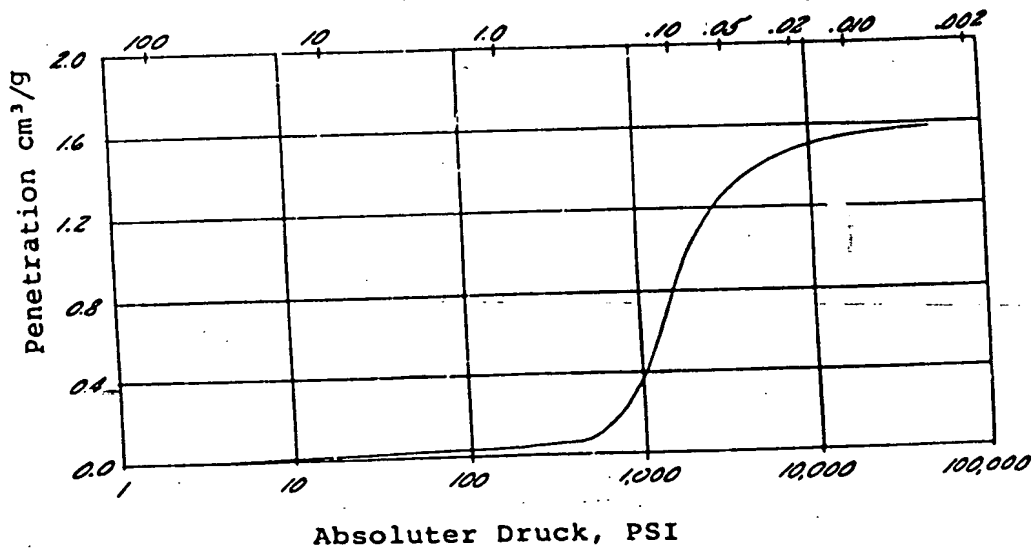


Fig. 34

Äquivalenter Porendurchmesser (μm) = 175/PSI
 = 175/

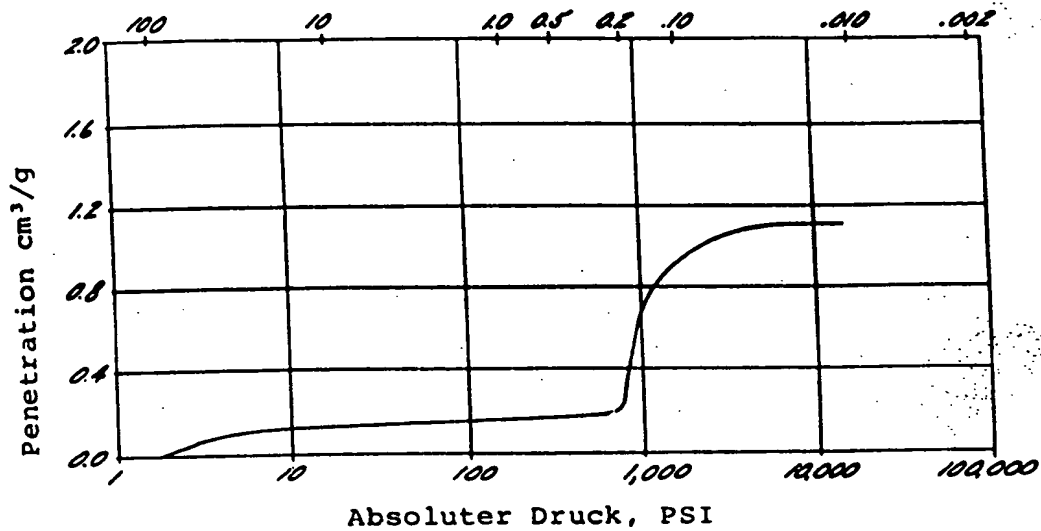


Fig. 35

Äquivalenter Porendurchmesser (μm) = 175/PSI

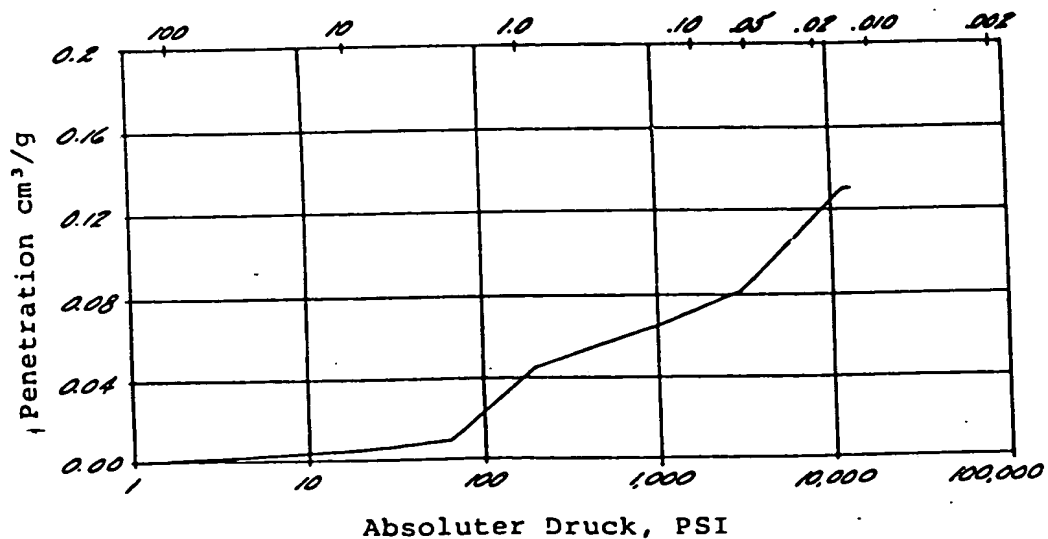


Fig. 36.

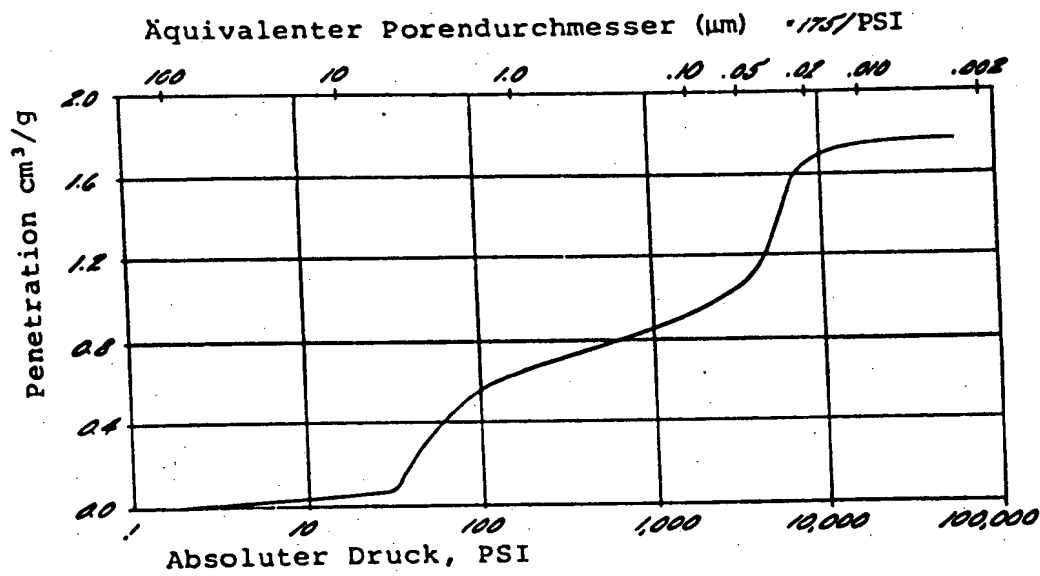


Fig. 37.

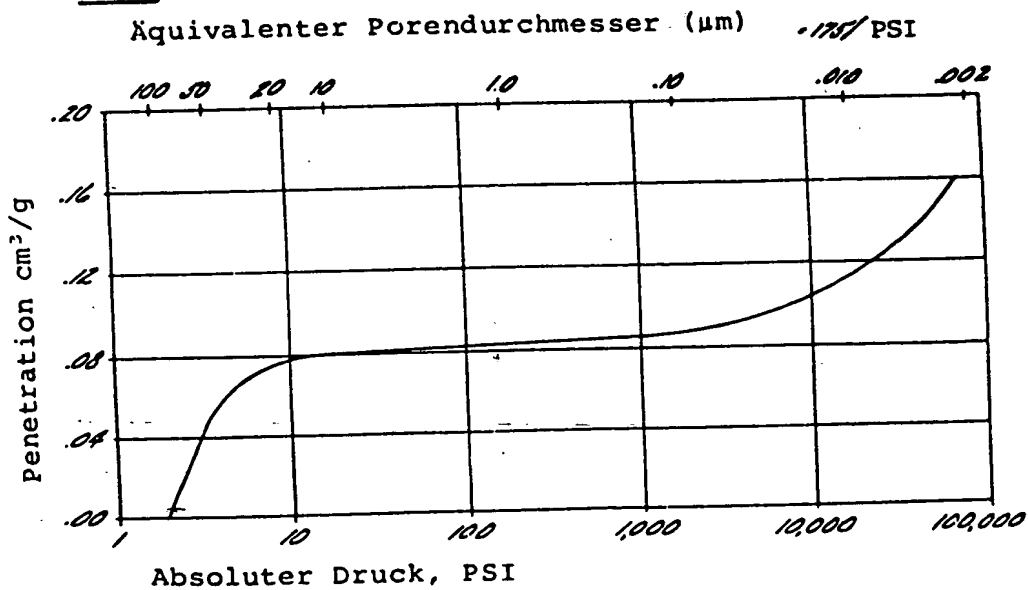


FIG. 38.

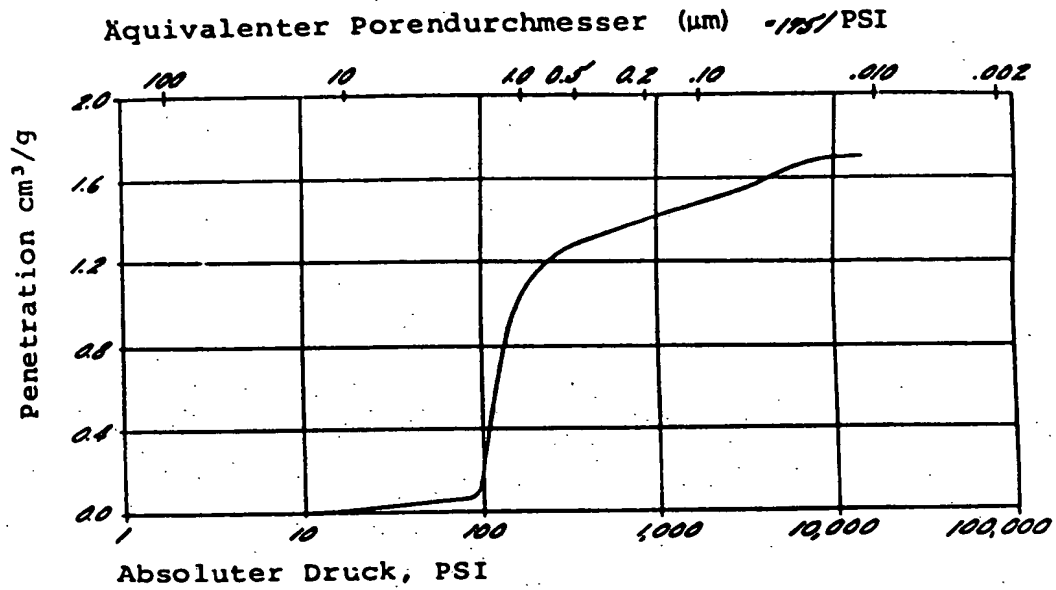


FIG. 39.

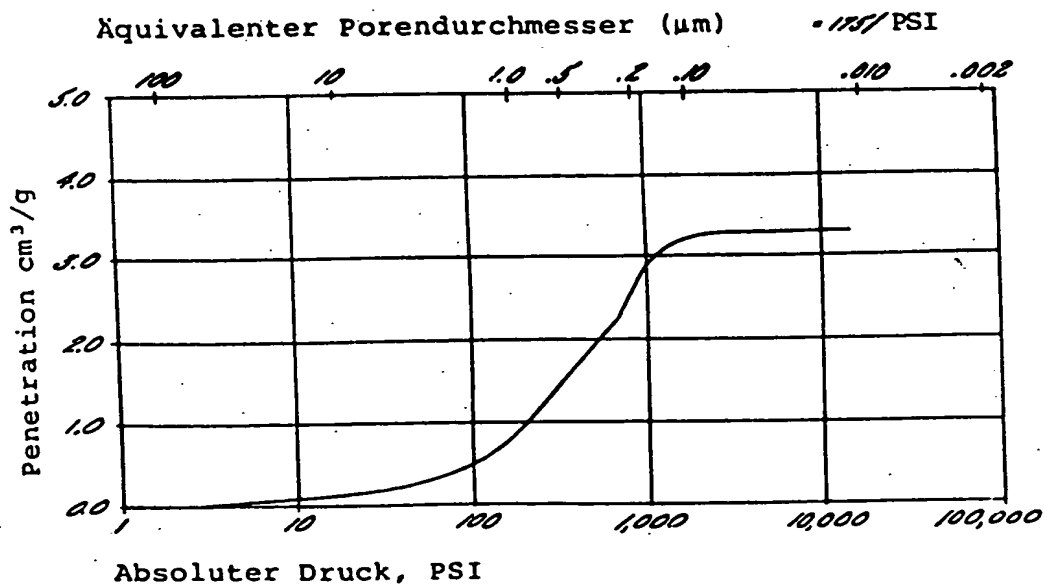


FIG. 40.

Äquivalenter Porendurchmesser (μm) $\cdot 10^3$ / PSI

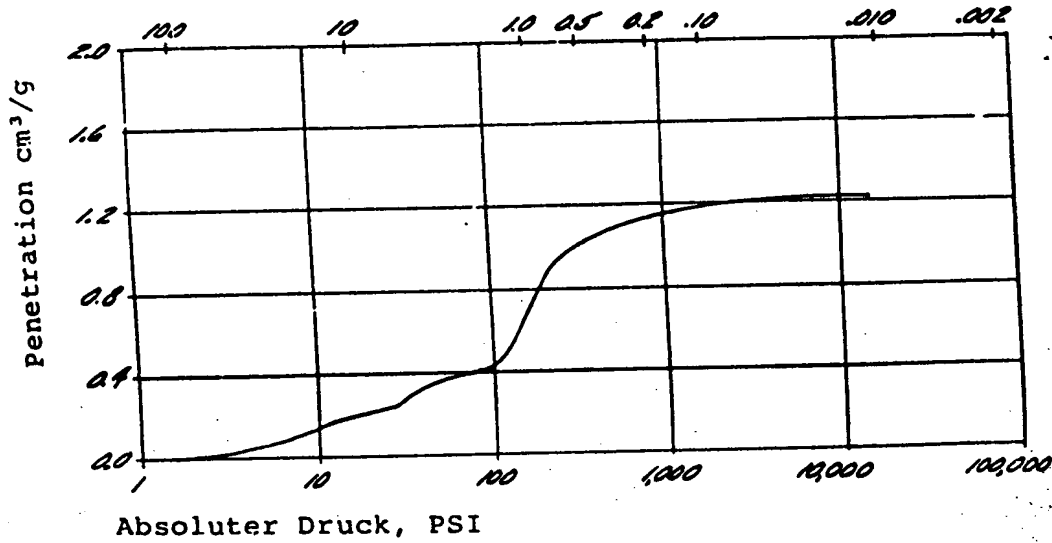


FIG. 41.

Äquivalenter Porendurchmesser (μm)

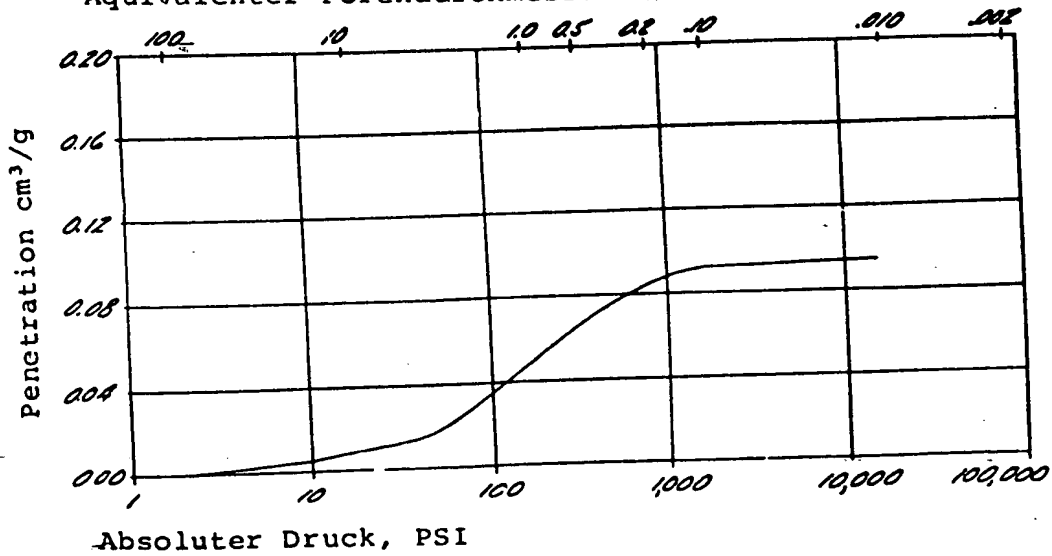


Fig. 42.

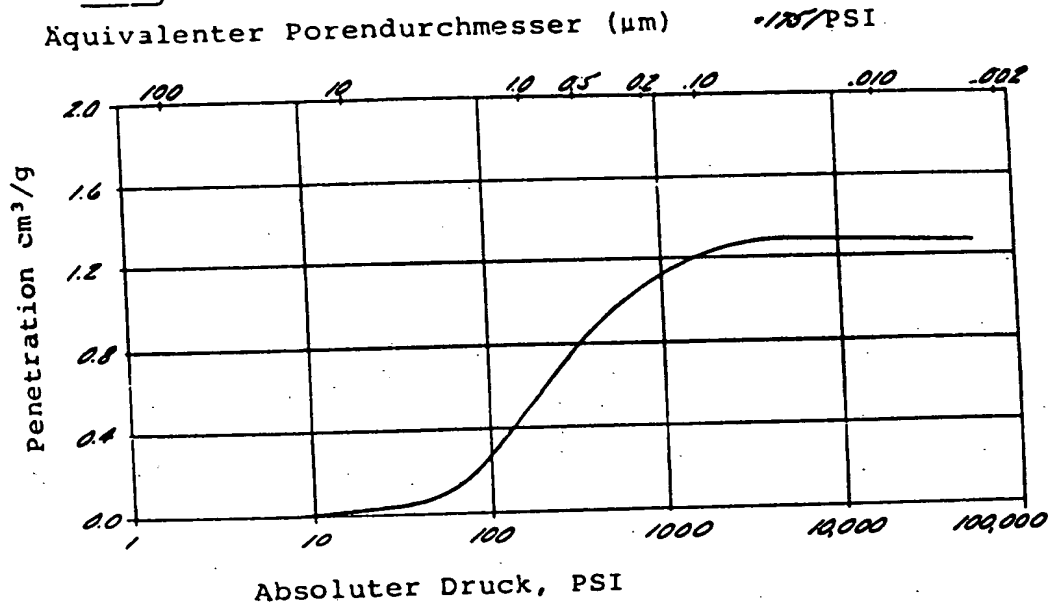


Fig. 43.

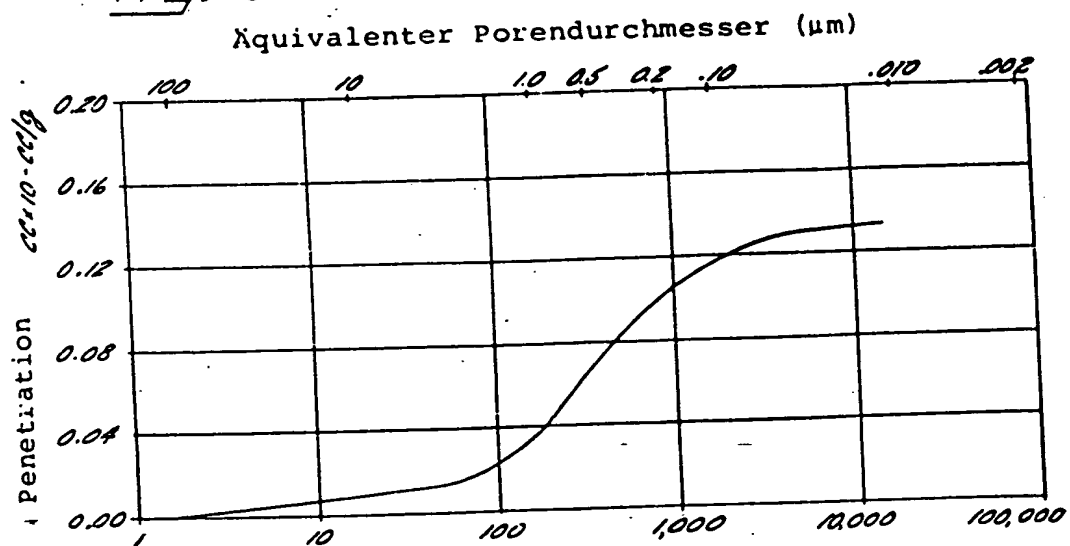


Fig. 44.

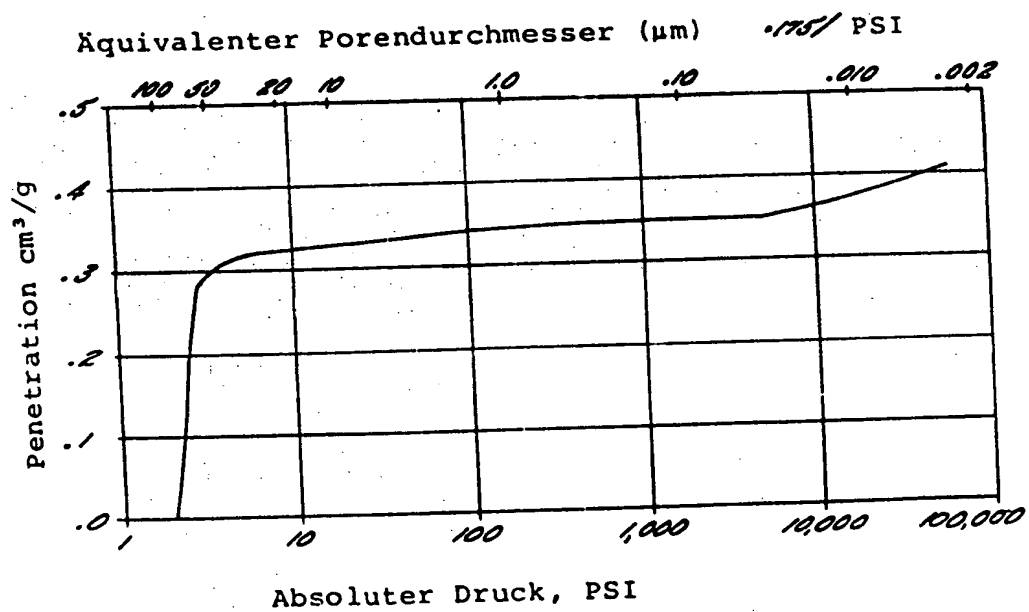




FIG. 45

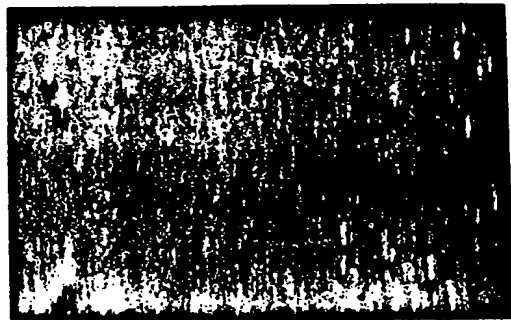


FIG. 46



FIG. 47

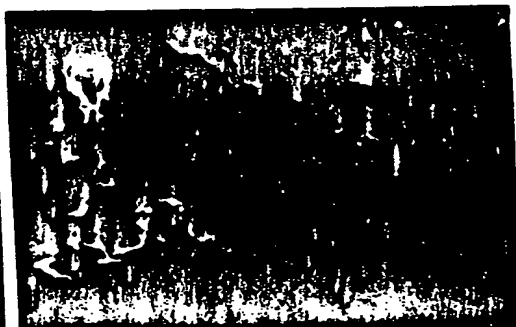


FIG. 48

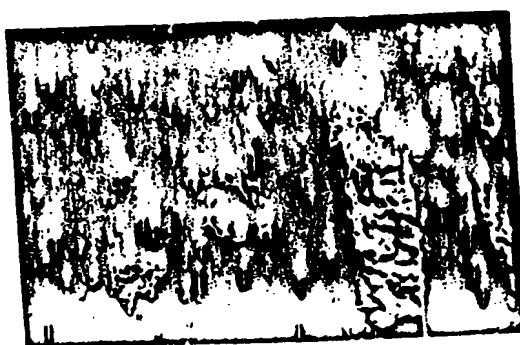


FIG. 49



FIG. 50



FIG. 51



FIG. 52



FIG. 53



FIG. 54

FIG. 55

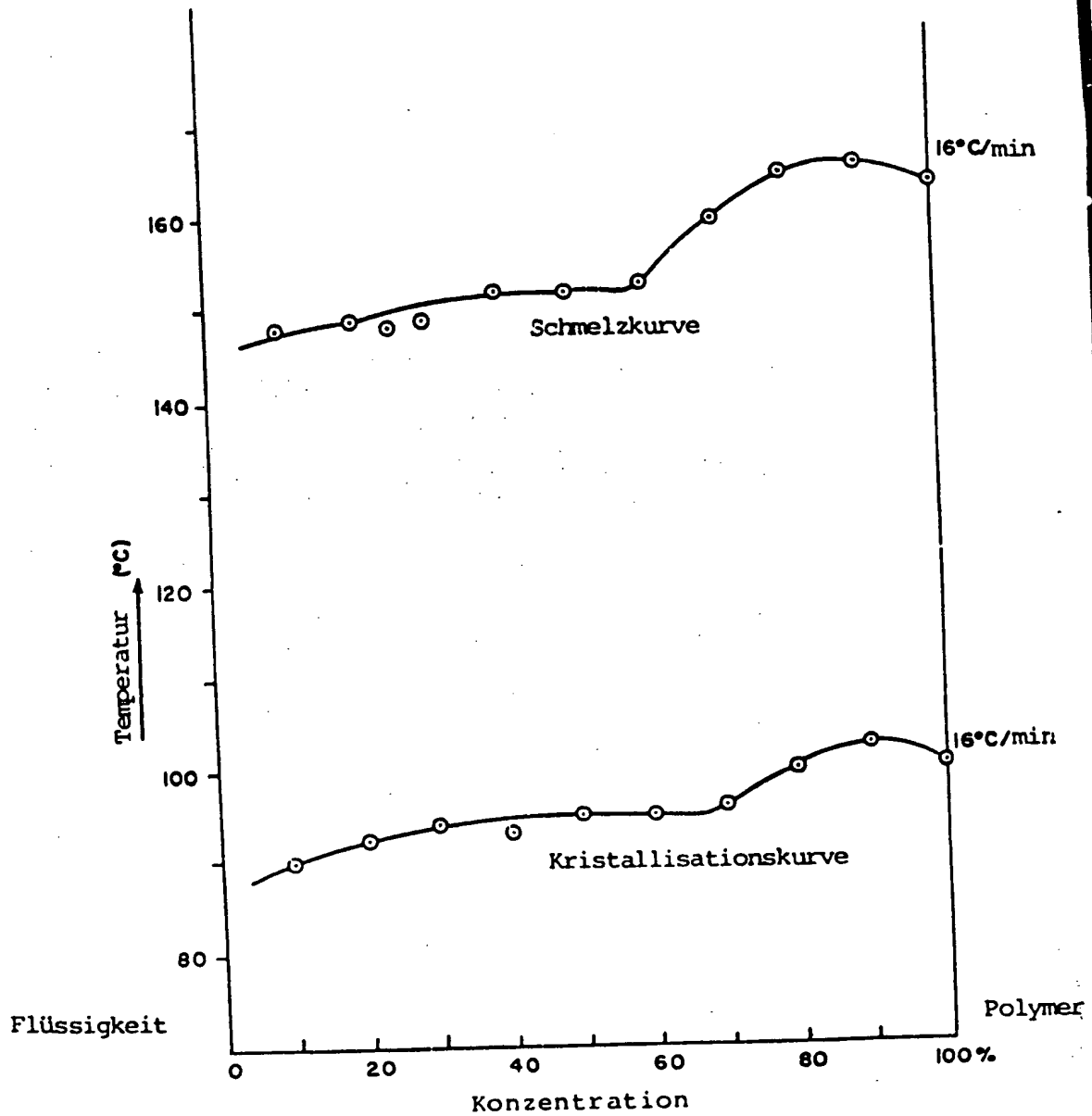
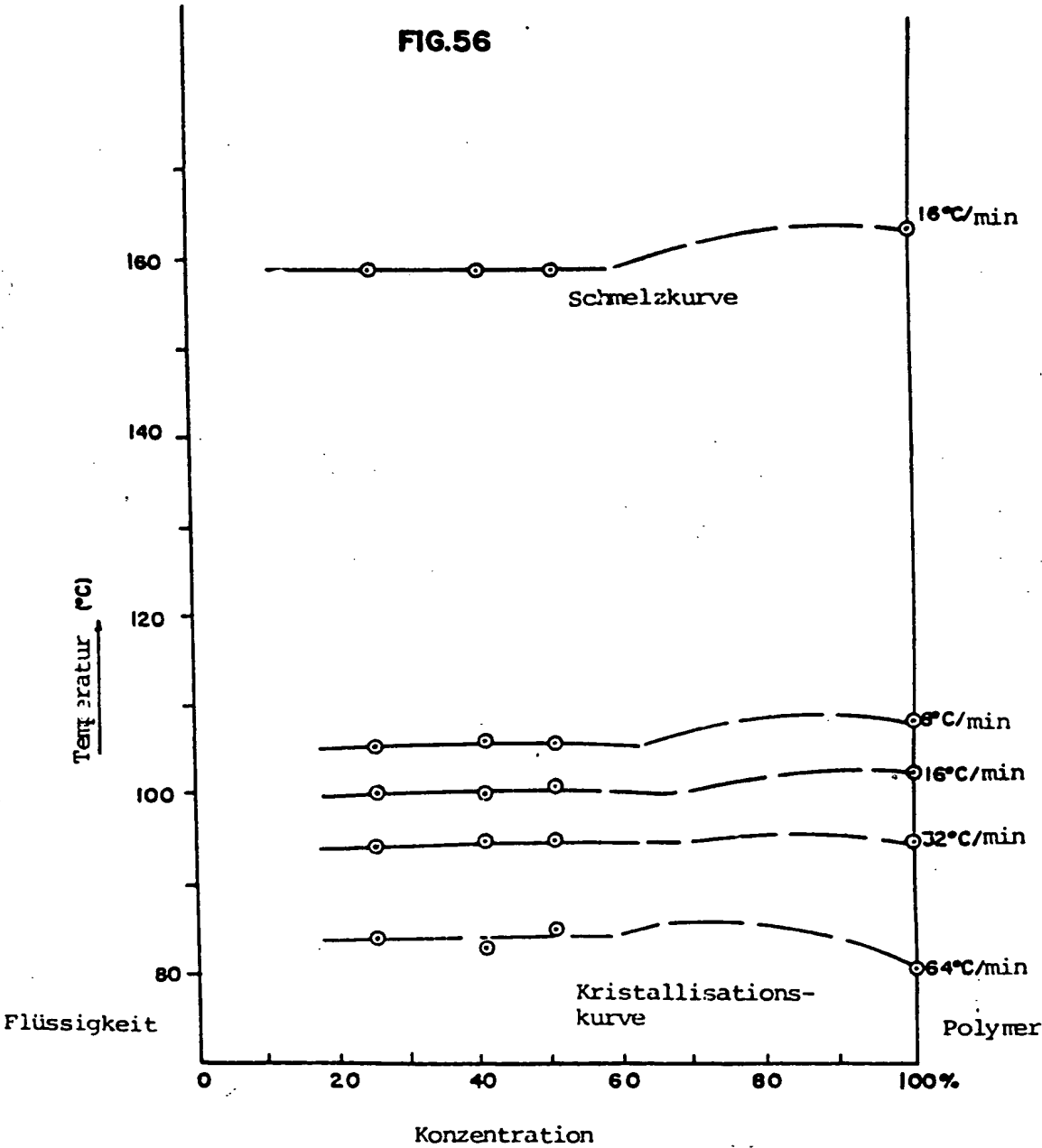


FIG.56



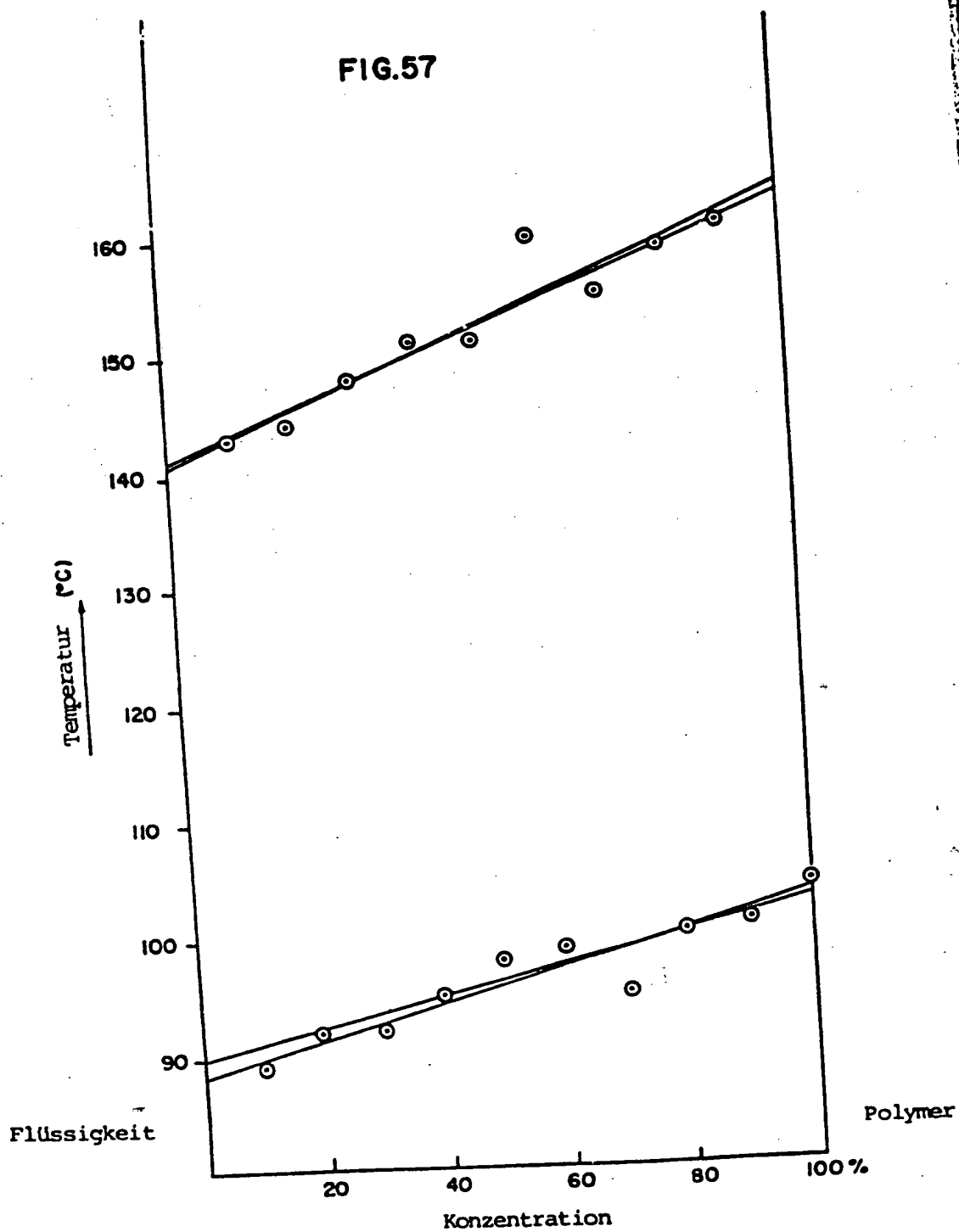


FIG.58

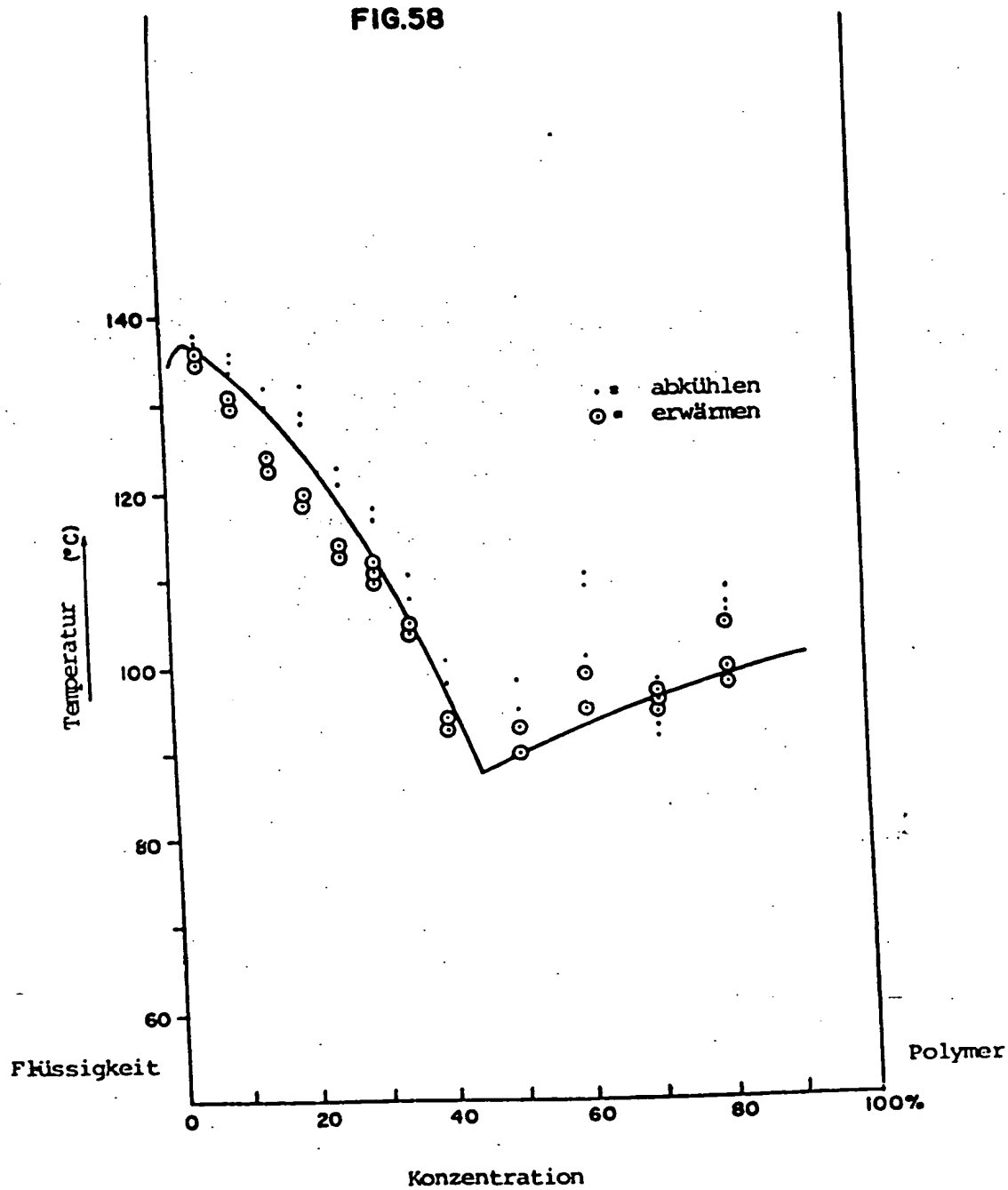


FIG. 59

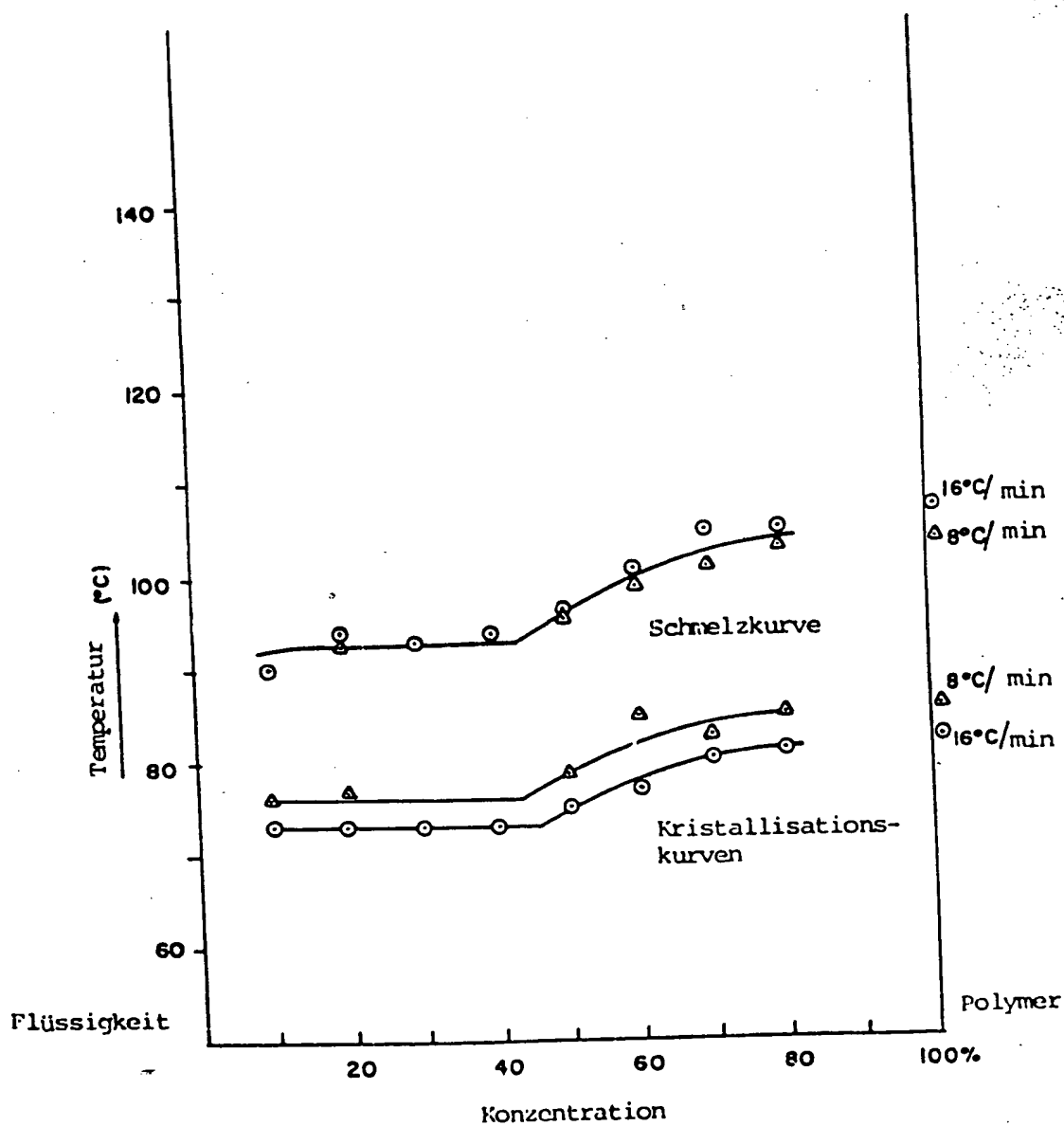


FIG. 60

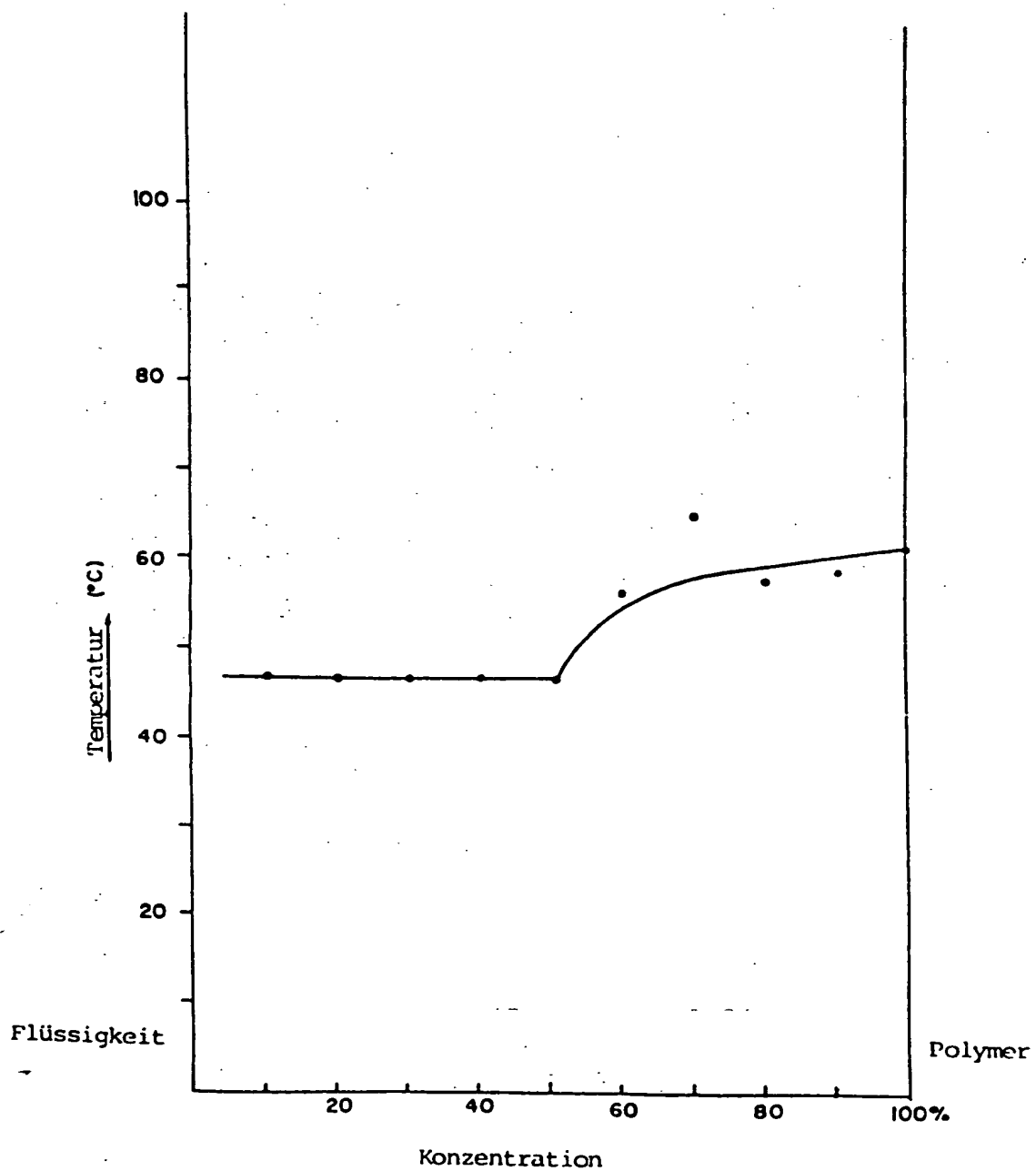


FIG. 61



FIG. 63



FIG. 64



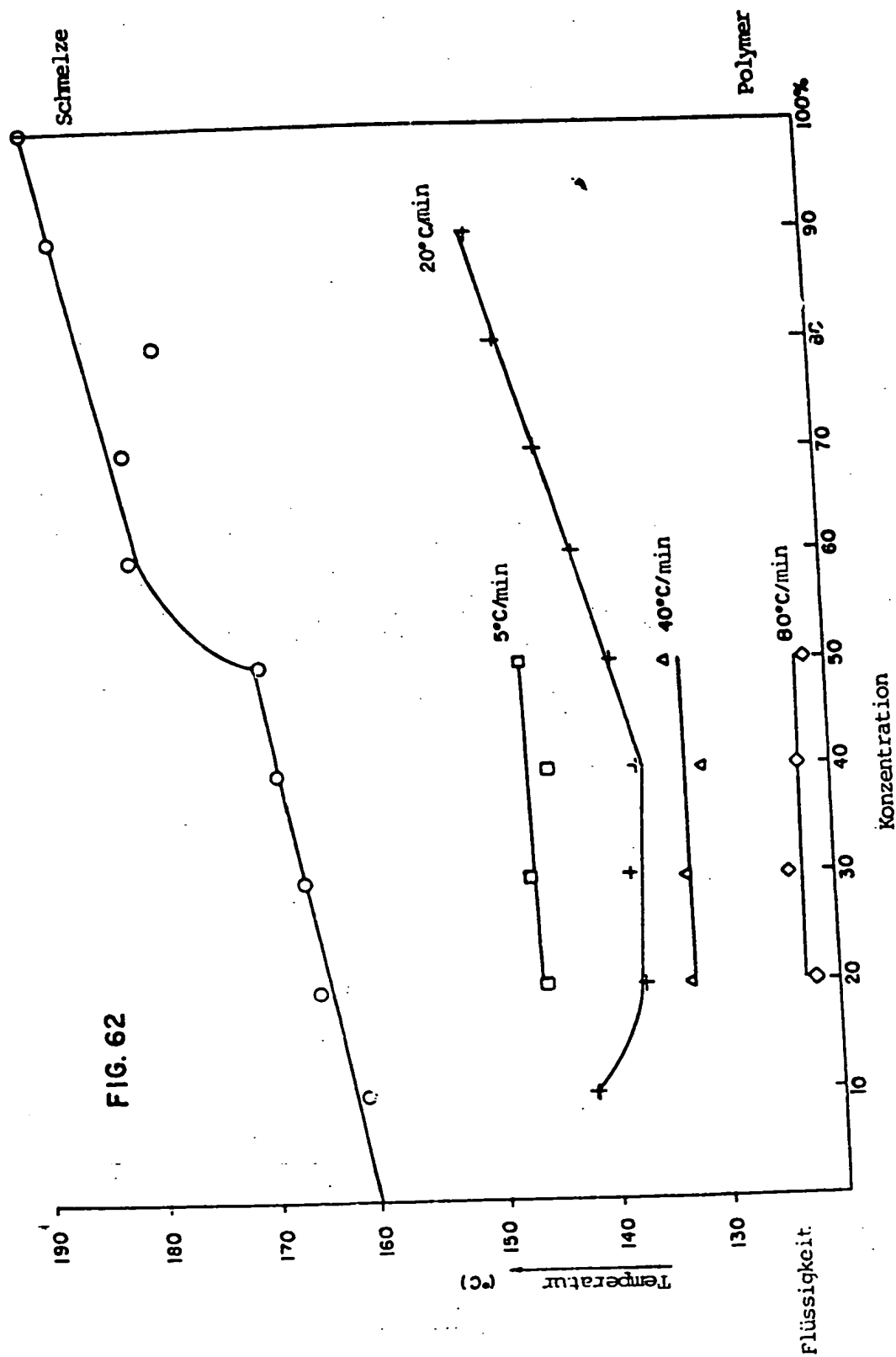


FIG. 65

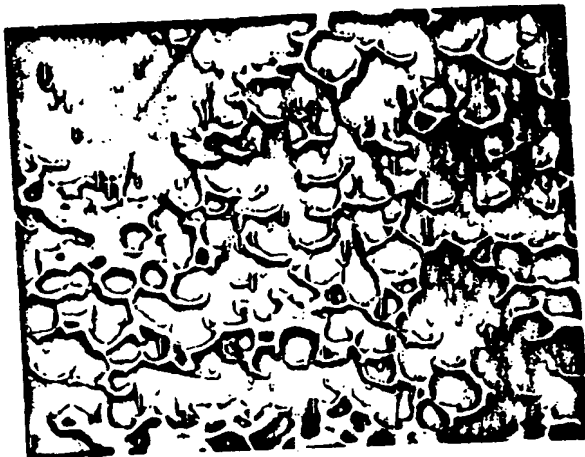


FIG. 6 6



FIG. 6 7



FIG. 68

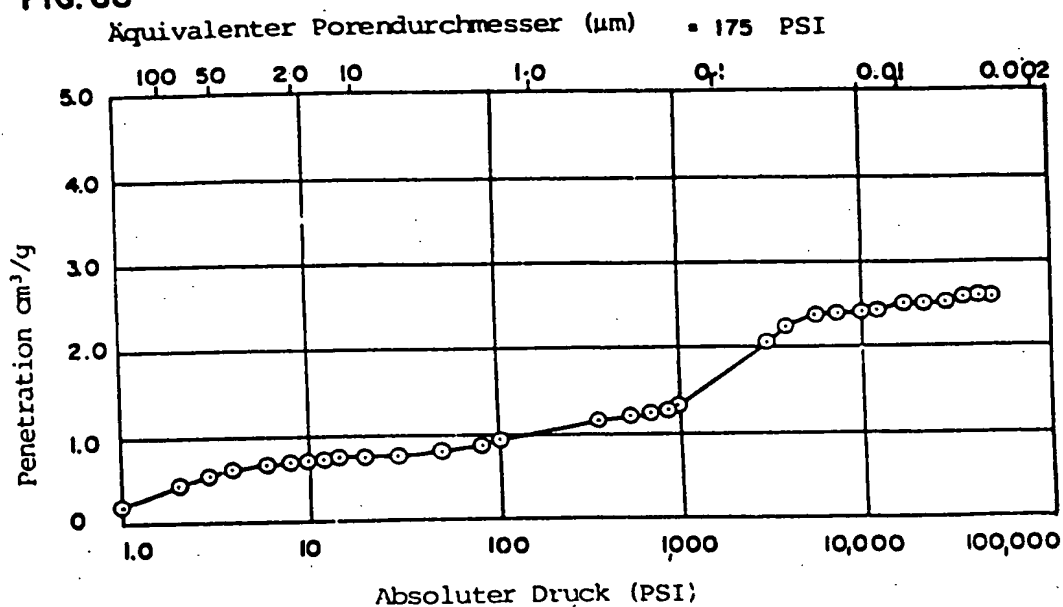


FIG. 69

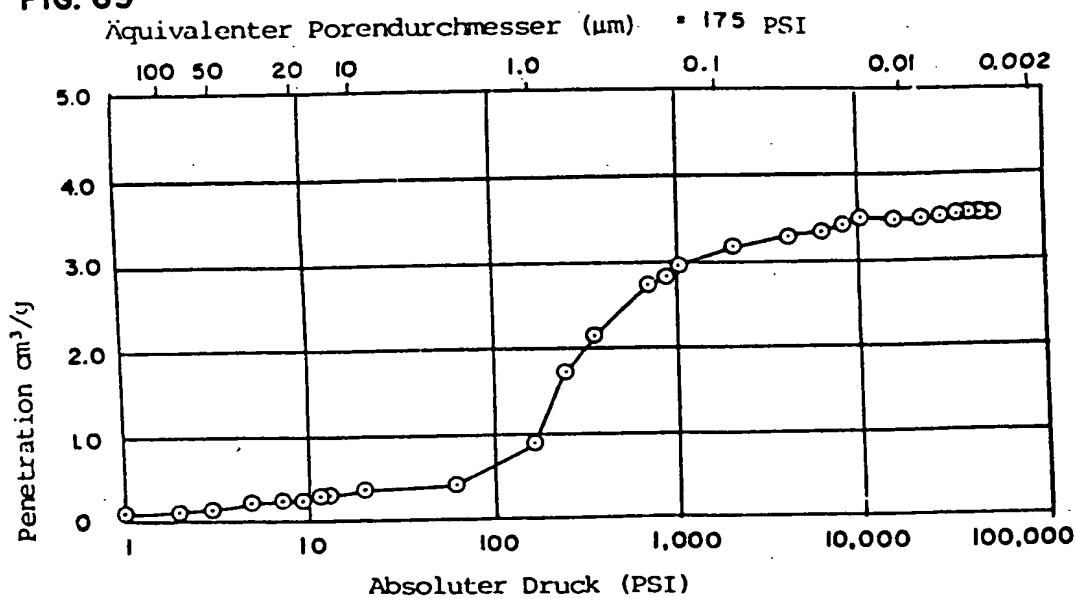


FIG. 70

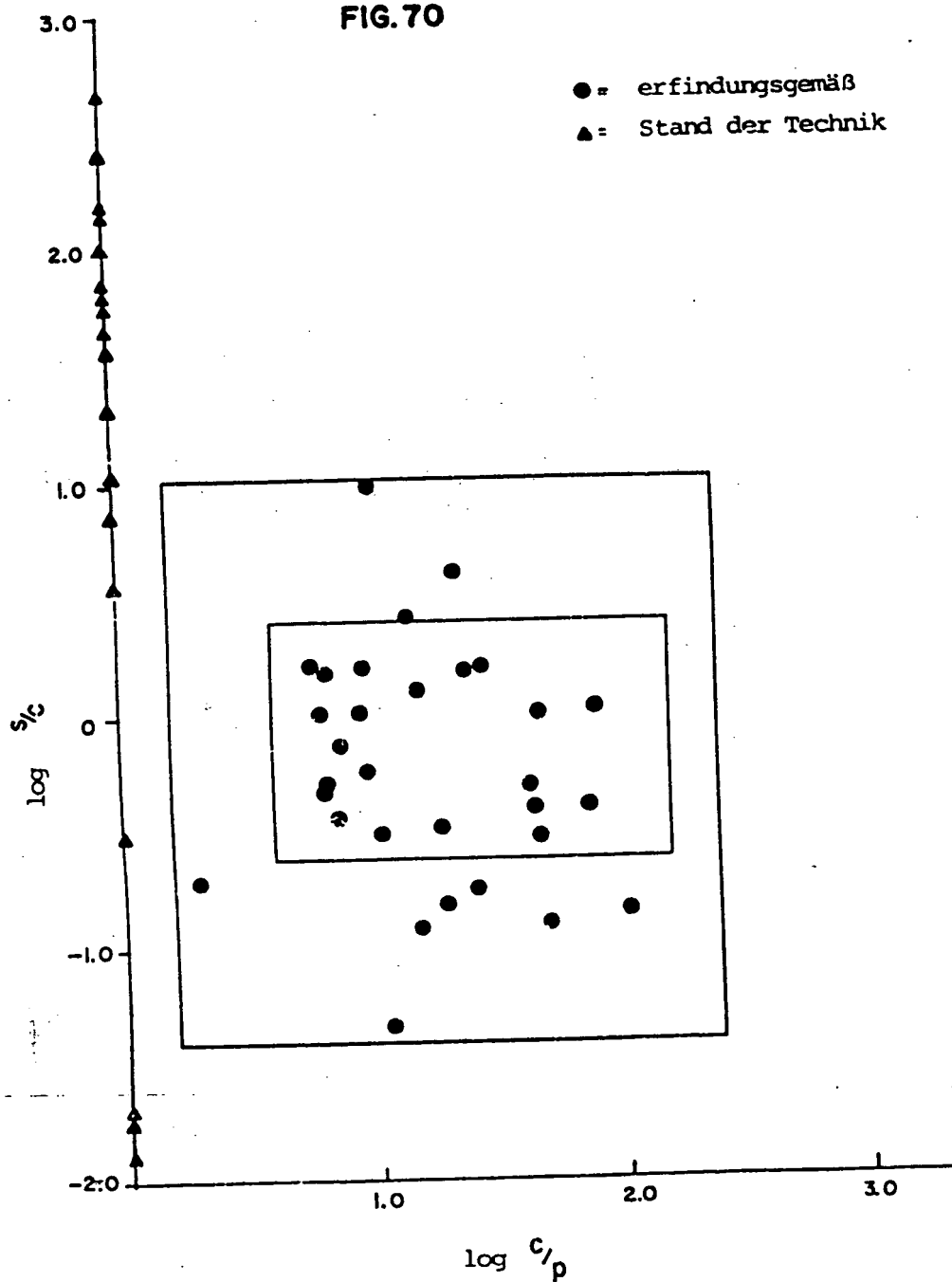
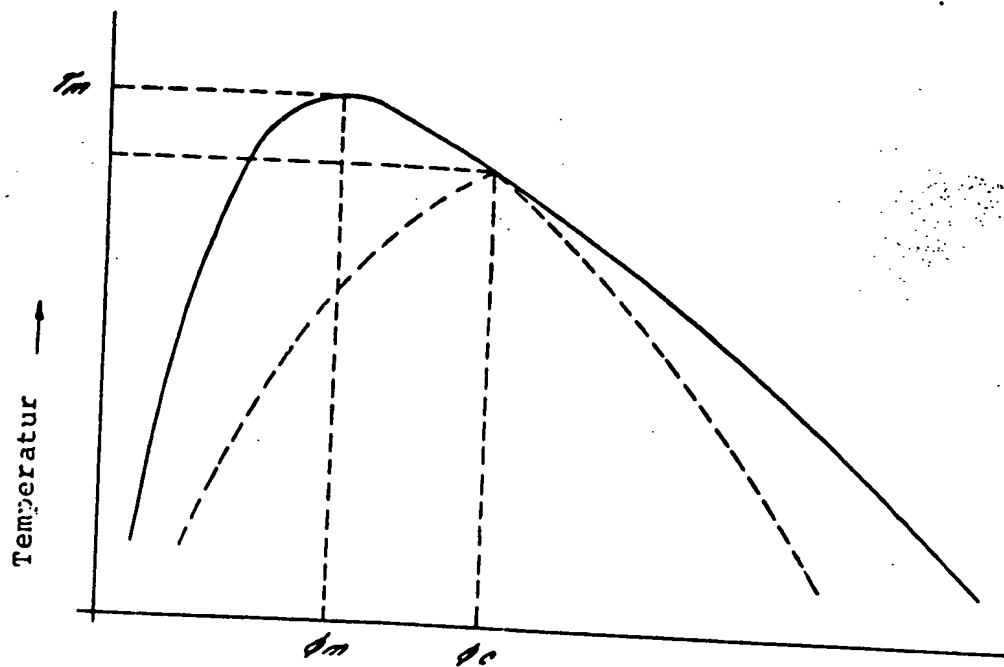


Fig. 1.



Konzentration $(\phi \rightarrow)$
 Hypothetisches Polymer
 Flüssigkeitssystem mit
 binodalen und spinodalen Kurven

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)